

DEPARTEMENT DE METALLURGIE

Mémoire de Fin d'Etudes

Présenté en vue de l'Obtention du Diplôme d'Ingénieur d'Etat

En Métallurgie

*Optimisation de la récupération du zinc
Dans les résidus de lixiviation*

Présenté par : M^r. Zine Eddine CHERIF

Promoteur: M^r.DJEGHLAL: ENP

Remerciements

Louange à notre Seigneur « ALLAH », qui nous a doté de la merveilleuse faculté de raisonnement. Louange à notre Créateur qui nous a incité à acquérir le savoir. C'est à lui que j'adresse toute ma gratitude en premier lieu.

Cette étude sur l'extraction du zinc dans les résidus solides de lixiviation a pu être menée à bien grâce à l'aide, aux conseils, aux orientations, aux critiques de nombreuses personnes de différentes institutions qu'il m'est très agréable de remercier.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une convention entre l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger et la société Algérienne de zinc de Ghazaouet (ALZINC).

J'exprime ma vive reconnaissance à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger pour l'autorisation et le privilège qui m'ont été fait de mener cette étude. Sans le soutien technique et les moyens de la société ALZINC, ce travail n'aurait pu être mené à bien,

Je remercie l'ensemble du personnel technique et administratif de l'entreprise ALZINC particulièrement son PDG, Monsieur KADI, M. ZIANI, Mme HENNI, M. SKHIBA Mounir, Mme SOUAD qui ont été toujours disponibles malgré leurs nombreuses occupations, et dont les encouragements et les conseils judicieux me furent d'une très grande utilité. Je ne saurais trop leur témoigner ma gratitude et mes remerciements

Je suis particulièrement sensible à la confiance et l'honneur que le Professeur DJEGHLAL Mohammed Elamine, enseignant – chercheur (chef de département de métallurgie) à l'ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE D'ALGER, en acceptant de diriger ce travail, son attention, sa bienveillance et son appui sans faille ont été des encouragements décisifs pour mener à terme cette étude. Ses suggestions et son soutien m'ont été très précieux. Je lui exprime ma vive et respectueuse gratitude.

Je remercie les membres du jury M^R EDDAYEM Ellah pour avoir accepté la présidence du jury de soutenance et les examinateurs M. SAADA, M. DELLALI, et M. ABADLI pour avoir pris part au jury de soutenance.

Je remercie l'ensemble des enseignants (es) ayant participé à ma formation d'ingénieur en Métallurgie, ainsi que tout ceux ou celles qui m'ont aidé à l'aboutissement de ce projet.

Je voudrais aussi exprimer ma profonde gratitude à mes parents ainsi qu'à toute ma famille et surtout la famille BRAHIM, pour tout, l'aide et l'encouragement qu'ils n'ont pas cessé de donner.

CHERIF. Zine Eddine

Dédicaces

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

A mes chers frères : Mohammed, Sid Ahmed et Yacine.

A ma sœur Fethia et son mari Abedl Halim et leurs filles Ibtissem et Imene.

A mes grands parents et ma tante Fatima, et toute la famille CHERIF chacun par son nom, ainsi que la Famille FEKHIH.

A toute La Famille BRAHIM surtout Mon oncle Mourad Et ma tante Karima ...

A mes amis surtout : Amine, Farid, Brahim, Mohammed, Rezki, Madjid, Amine, Nacim, Lyes...

Et toute la promotion 2008 d'Ingénieurs en Métallurgie de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.

A tous ceux qui par leur sourire, leur gentillesse et espoir, m'ont Encouragé à poursuivre mes études.

Résumé :

Le recours à un procédé d'extraction de zinc dans les résidus solides constitue une solution compétitive pour palier à l'insuffisance de la mise en solution de zinc dans l'opération de lixiviation par voie hydrométallurgique due à plusieurs facteurs comme la présence du fer dans la charge concentré.

L'extraction du zinc dans les résidus solides de lixiviation est influencée par les paramètres physico-chimiques (pH, température de milieu d'extraction, et temps de réaction).

Les résultats d'analyse ont montré l'efficacité du procédé jarosite pour l'extraction du zinc dans les résidus solides lixiviation et du relavage tous en minimisant la mise en solution des impuretés qui diminuent le rendement et la qualité du zinc produit.

Mots clés : extraction du zinc, lixiviation, jarosite, résidus solide.

Abstract :

The use of a process for extracting zinc in the solid waste is a competitive solution to address the inadequacy of the solution of zinc in the operation by leaching hydrometallurgical due to several factors as the presence of iron in concentrated load. The extraction of zinc in the solid waste leaching is influenced by physical and chemical parameters (pH, temperature environment extraction, and reaction time). The analytical results have shown the effectiveness of jarosite process for extracting zinc in solid waste leaching and relavage all minimizing the solution of the impurities that reduce yield and quality zinc product.

Key words: zinc extracting, leaching, jarosite, solid waste.

ملخص:

استخدام عملية لاستخراج الزنك في النفايات الصلبة هو حل قادر على المنافسة لمعالجة عدم وفاية تحلل الزنك في عملية الترشيح من قبل المائيه نظرا لعدة عوامل كوجود الحديد في مركز تحميل. استخراج الزنك من النفايات الصلبة في الترشيح يتأثر بالعوامل الفيزيائية والكيميائية (الاس الهيدروجيني ، درجة الحرارة بيئة الاستخراج ، ووقت رد الفعل). واطهرت النتائج التحليلية فعالية jarosite و الترشيح في عملية استخراج الزنك من النفايات الصلبة والتقليل الى أدنى حد من الشوائب التي تقلل من غلة ونوعية والزنك المنتج .

كلمات مفتاحية: استخراج الزنك , التاشين , جروزت , النفايات الصلبة

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Présentation de l'entreprise « ALZINC »	
I.1. Historique.....	3
I.2. Ateliers de « ALZINC ».....	7
I.2.1. Ateliers de production.....	7
I.2.2. Ateliers de soutien technique.....	7
I.2.3. Soutien administratif	11
I.3. Discussion sur les aspects techniques, économiques et environnementaux du procédé « ALZINC ».....	12
I.3.1. Aspects techniques de la production du zinc.....	12
I.3.2. Aspects économiques de la production du zinc	12
I.3.2.1. Fiche commerciale	12
I.3.3. Aspects environnementaux de la production du zinc	13
Chapitre II: Propriétés du zinc et ses applications	
Introduction.....	15
II.1. Description du zinc.....	15
II.1.1. Historique du zinc.....	15
II.1.2. Etat naturel.....	15
II.1.3. Propriétés du zinc	16
II.1.3.1. Propriétés physiques.....	16
II.1.3.2. Propriétés mécaniques.....	16
II.1.3.3. Propriétés chimiques.....	17
II.1.3.4. Propriétés biologiques.....	18
II.1.3.5. Propriétés physiologiques.....	18
II.2 Applications du zinc.....	18
II.2.1. Zinc laminé.....	19
II.2.1.1. Technique de laminage.....	19
II.2.2. Laitons.....	19
II.2.3. Protection et méthodes de protection de l'acier.....	19
II.2.3.1. Méthodes de protection de l'acier.....	20
II.2.3.1.1. Galvanisation.....	20
II.2.3.1.2. Shérardisation.....	21
II.2.3.1.3. Les peintures dites "riches en zinc"	21
II.2.4. Fonderie du zinc et des alliages.....	21
II.2.5. Traitement.....	22
II.2.6. Métallisation directe.....	22
II.2.7. Anodes sacrificielles.....	23
II.2.8. Bâtiment.....	23
II.2.9. Construction en charpentes.....	23
II.2.10. Construction automobile.....	23
II.2.11. Informatique	23
II.2.12. Appareillages.....	24
II.2.13. Autres applications.....	24
II.3. Limites d'application du zinc.....	25
Chapitre III. : Élaboration du zinc	

Introduction.....	26
III.1. Traitement préliminaire et Enrichissement du minerai de zinc.....	26
III.2. Procédés d'élaboration du Zinc.....	28
III.2.1. Procédé par pyrométallurgie.....	28
b- Grillage des sulfures.....	29
c- Réduction de l'oxyde.....	29
d- Affinage, liquation, distillation.....	29
III.2.2. Procédé par Extraction humide " ALZINC ".....	30
a- Transport et stockage de concentrés	31
b- Grillage.....	31
c- Lixiviation.....	33
d- Purification.....	34
e- Repulpage.....	37
e-1) Repulpage neutre.....	37
e-2) Repulpage acide.....	38
f- Electrolyse.....	39
g- Refonte.....	42

Chapitre IV: Procédé d'extraction du zinc dans les résidus de lixiviation

Introduction.....	43
IV.1. Procédé par double lixiviation.....	43
1°) Paramètres.....	43
2°) Procédé de la double lixiviation.....	44
a- Mise en solution préliminaire.....	44
a.1) Solution cuve de mélange.....	45
a.2) Acide de tête (cuve de préparation).....	45
a.3) Cuve de manganèse.....	45
a.4) Broyeur.....	45
a.5) Hydrocyclone.....	46
b- Lixiviation neutre.....	46
b.1) Comportement des impuretés a la lixiviation neutre.....	46
b.2) Décanteur neutre.....	47
c- Lixiviation acide.....	48
c.1) Comportement des impuretés a la lixiviation acide.....	48
c.2) Décanteur acide et filtration.....	49
c.3) Résidus minerai.....	49
IV.2. Procédés de Traitement des résidus lixiviation.....	50
IV.2.1. Procédés thermiques.....	50
IV.2.2. Procédés humides.....	50
1° Procédé jarosite.....	51
2° Procédé goethite.....	51
3° Procédé hématite.....	52
IV.3. Choix du procédé de traitement des résidus lixiviation.....	52

Chapitre V: Essais et résultats

Introduction.....	54
V.1. Essais de laboratoire.....	54
V.2. Méthodes d'extraction du zinc des résidus lixiviation.....	57
V.2.1. Méthode d'extraction du zinc par attaque acide.....	58
a) Paramètres d'extraction.....	58

b) Préparation de la solution RC.....	59
c) Mode opératoire.....	59
d) Résultats.....	60
e) Représentation graphique.....	64
V.2.2. Méthode d'extraction par double lixiviation suivie D'une Jarosite	71
Essai 1.....	73
Essai 2.....	74
Essai 3.....	76
V 2.3. Méthode d'extraction par relavage à l'eau.....	79
a) Mode opératoire.....	79
b) Résultats.....	79
 Chapitre VI : Discussion et interprétation	
Introduction.....	85
VI.1. Causes des pertes en zinc.....	85
VI.2. Composition chimique des résidus de lixiviation.....	86
VI.3. Extraction acide du zinc.....	87
VI.3.1. Influence de la température.....	87
VI.3.2. Influence du pH.....	87
VI.3.3. Influence du temps de mise en solution.....	88
VI.3.4. Teneur en Zinc récupérée par extraction acide.....	88
VI.4. Extraction acide du zinc suivi de la Jarosite.....	88
VI.5. Extraction neutre du Zinc.....	89
VI.6. Proposition d'une méthode d'extraction du zinc.....	90
 Conclusion générale.....	 91
 Annexe : Matériels et dosages chimiques	
1. Matériels et méthodes.....	93
1.1. Mode de prélèvement.....	93
1.2. Echantillonnage.....	93
1.3. Méthodes d'analyses.....	93
1.3.1. Méthodes gravimétriques.....	93
1.3.2. Méthodes volumétriques.....	94
1.3.3. Méthodes par absorption atomique.....	95
2. Dosages chimiques.....	98
2.1. Dosage du zinc.....	98
2.1.1. Dosage du Zinc dans les résidus.....	98
a) Dosage du Zinc total dans les résidus.....	98
b) Dosage du zinc soluble dans l'eau.....	99
c) Dosage du zinc soluble dans l'acide H ₂ SO ₄	99
2.1.2. Dosage du Zinc total dans les solutions.....	100
2.2. Dosages du fer.....	100
2.2.1. Dosage du Fer dans le résidu.....	100
2.2.2. Détermination de Fe ⁺⁺ en solutions	101
2.3. Dosage acido – basique (acidité de la solution RC).....	101
 Bibliographie.....	 102

Introduction générale

Introduction générale :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Selon le procédé simple par une double lixiviation le taux ne représente que 89% mais les nouvelles technologies de traitement des résidus (jarosite, goethite, paragoethite, hémathite), permettent d'atteindre aujourd'hui un taux d'extraction de 96%, c'est pour quoi ALZINC qui utilise toujours le premier procédé se trouve obligée d'augmenter le taux d'extraction du zinc.

Nous nous sommes intéressés dans ce mémoire à étudier les pertes en zinc dans les résidus de lixiviation et pouvant contenir jusqu'à 21 % en zinc et éventuellement envisager une possible récupération.

Le travail consiste à prélever des échantillons des résidus de lixiviation et à rechercher en laboratoire les conditions optimales pour une meilleure récupération du zinc.

Le premier chapitre de ce mémoire décrira l'entreprise ALZINC, ses différents secteurs. Le second chapitre définira le zinc en tant que métal, son état naturel, ses propriétés et ses applications. Dans le chapitre III nous mettrons en évidence les différents procédés d'élaboration du zinc. Le chapitre IV sera consacré aux étapes de la lixiviation et aux méthodes d'extraction du zinc dans les résidus solides de la lixiviation par les différents procédés technologiques actuelles. Le chapitre V comprend l'étude sur les traitements des résidus de lixiviation. Le chapitre VI est une présentation des résultats et des discussions de ces résultats.

Enfin nous terminerons ce mémoire par une conclusion, où nous proposerons certaines recommandations susceptibles d'améliorer l'extraction du zinc dans les résidus solides métalliques issus de la lixiviation.

Partie bibliographique

Chapitre.1

Présentation de ALZINC

I.1 Historique

L'usine fut fondée en 1969 avec la coopération de la société belge "vieille montagne". Elle est entrée en production dès 1974, sous la l'égide de la société SNS (société nationale de sidérurgie) et a connu de nombreux problèmes pour l'approvisionnement en eau industrielle particulièrement et l'acheminement du concentré et des produits élaborés.

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

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

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

L'usine traite de la blende (Association zinc / soufre) par le procédé hydrométallurgique (voie humide). La capacité de production atteint **36 850** tonnes de zinc par An. Elle emploie **480** personnes, qui contribuent à réaliser la production du zinc, la fabrication d'alliages de zinc, du cadmium, du cuivre et de l'acide sulfurique. La consommation en matière première de concentré de zinc est de 300 tonnes par jour de concentré de zinc provenant principalement de l'importation (Pérou,) et une part de la production nationale (Chabat Hamra) .Le concentré arrive par voie maritime au port de Ghazaouet puis il est acheminé par route jusqu'à l'usine. L'usine ALZINC reçoit annuellement plus de 80 000 tonnes de minerais concentrés. [1]



Figure I-1 : photo d'Alzinc [1]

ALZINC

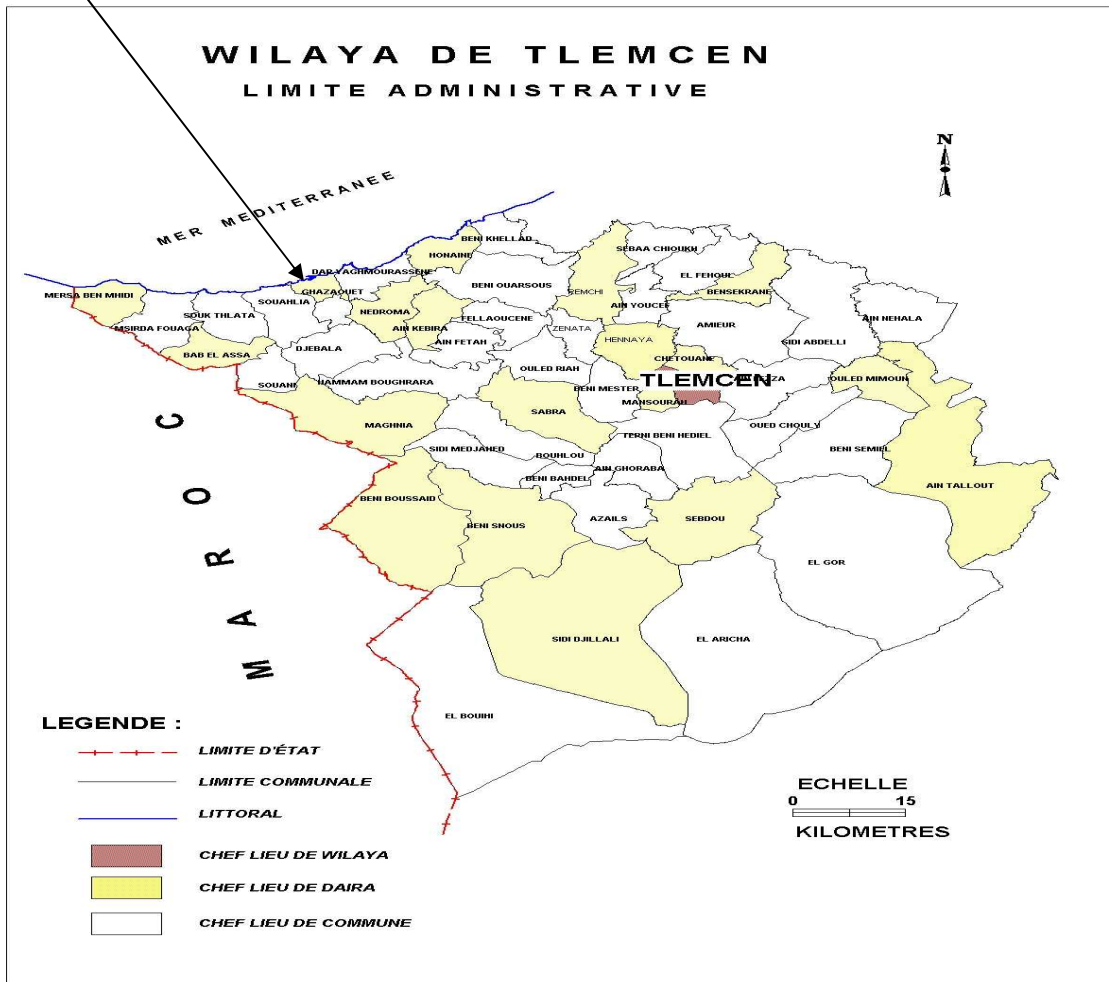


Figure I-2: localisation de l'entreprise de production du zinc ALZINC [1]

▪ Production du zinc

L'évolution de la production du zinc est représentée en figure I-3 montrant une production moyenne 32169 t/an. [2]

2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
30875	31709	26335	26069	33892	34928	36848	36699

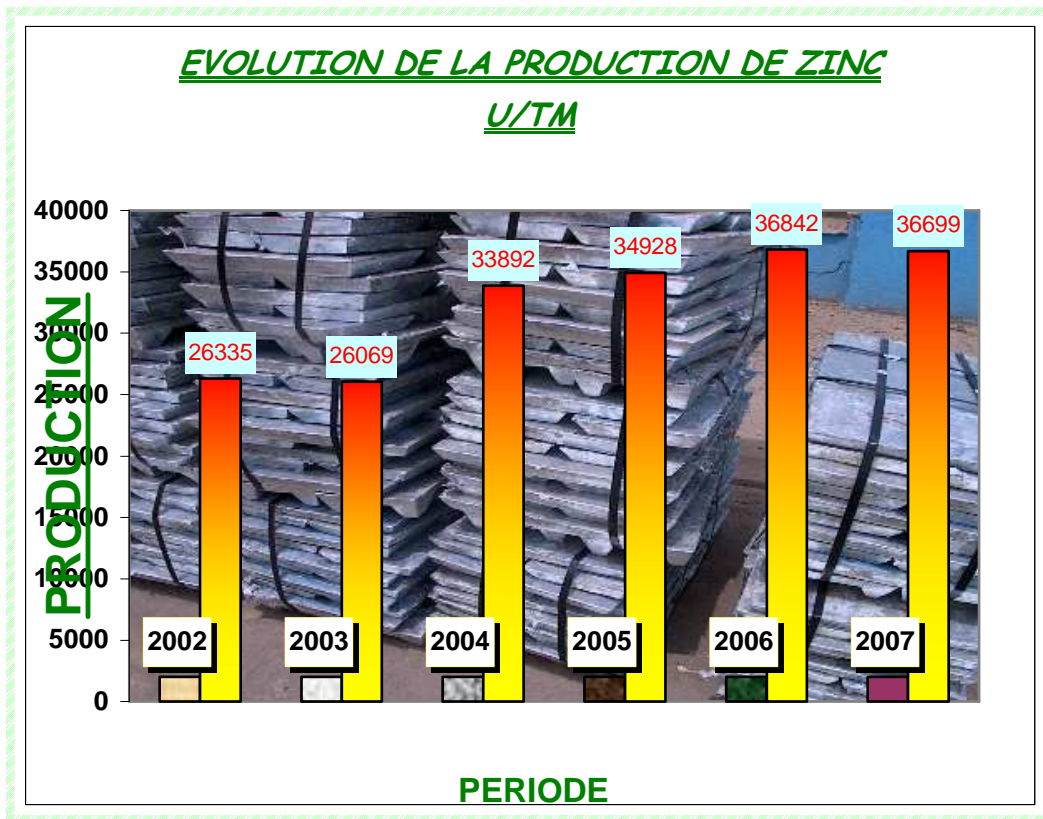


Figure I-3: Evolution de la production du Zinc ALZINC de 1998 à 2005. [2]

▪ Gamme de production de ALZINC :

- Le zinc électrolytique SHG (Zn)
- L'acide sulfurique (H₂SO₄)
- Cuivre électrolytique (Cu)
- Les alliages de zinc
- Les pastilles de zinc
- Poudre de zinc

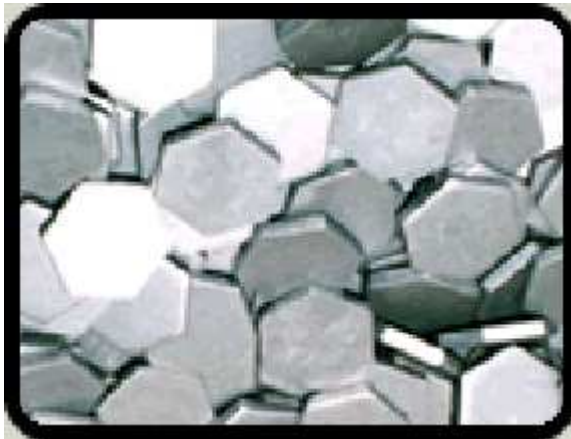


Figure I-3 : Pastilles de zinc



Figure I-4 : Zinc lingot de 25 kg



Figure I-5: zinc jumbo de 02 tonnes
Pré aluminé ; pré plombé

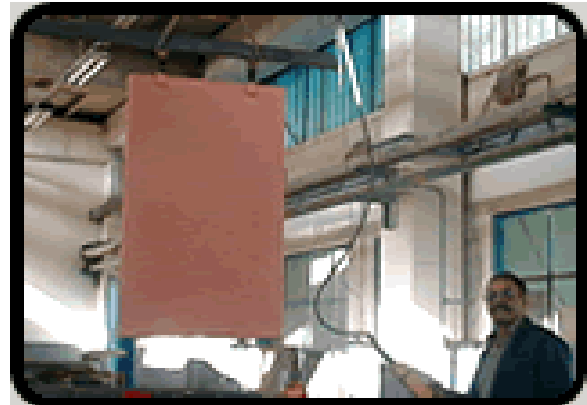


Figure I-6: cuivre cathodique : plaque de 120kg



Figure I-7 : acide sulfurique

- **Capacité de production à ALZINC**

- Zinc et Alliages 36850 T/An
- Acide sulfurique 62000 T/An
- Cuivre cathode 150 T/An

- **Principales Utilisations du zinc**

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

I.2 Ateliers d'ALZINC:

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

I.2.1 Ateliers de production :

- Grillage- acide: pour le Grillage de la blende et la fabrication de l'acide sulfurique à partir des gaz de grillage (SO₂).
- Lixiviation: qui à pour but la mise en solution de l'oxyde de zinc (ZnO) et l'élimination de certaines impuretés qui l'accompagnent.
- Purification: son rôle consiste à l'élimination des impuretés (Co, Cd) qui gênent le dépôt de Zinc dans l'électrolyse
- Electrolyse Zinc: pour le dépôt électrolytique du Zinc sur les cathodes.
- Electrolyse Cuivre: pour le dépôt électrolytique du cuivre cathodique.
- Refonte: la refonte a pour but de reconstituer le zinc en lingots après fusion des plaques de Zinc provenant de l'électrolyse de zinc.
- Atelier de pastille de zinc: Les pastilles de zinc sont fabriquées à base de zinc S.H.G. (haute pureté) cadmié à la demande. Ces pastilles sont utilisées pour la fabrication des piles sèches.

I.2.2 Ateliers de soutien technique

A- Atelier utilités:

L'atelier des utilités englobe cinq stations.

- ✓ Station de pompage d'eau de mer.
- ✓ Station de dessalement d'eau de mer.
- ✓ Station de production d'air comprimé.
- ✓ Centrale thermique.
- ✓ Station de stockage du gas oil
 - Ateliers de neutralisation

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

a) Station de pompage:

Les principaux équipements dont dispose la station:

- ✓ deux conduites siphonnâtes en parallèle alimentées à partir d'une prise d'eau de mer.
- ✓ Puits de reprise équipés de 03 pompes dont une de secours, de débit unitaire 350 l/s et 5 m max de hauteur de refoulement.
- ✓ Chaînes filtrantes qui sont les deux filtres d'une finesse de filtration de 400 μ et de débit unitaire de 700l/s.
- ✓ Réservoirs métalliques: celui de vide de 5 m³ et le réservoir anti-bélier de 12 m³.
- ✓ Compresseur: type ATLAS COOPCO. Le débit d'air aspiré est de 235 m³/h
- ✓ Trois groupes de pompage (dont un de secours), avec un débit unitaire de 350l/s.

b) Unité de dessalement d'eau de mer:

Le problème d'alimentation en eau brute de process que la société a rencontré au début de l'an 1990, a fait l'objet de demande d'une unité de dessalement d'eau de mer, implantée en 1994. Le procédé de base de l'unité est la distillation d'eau de mer, provenant de la station de pompage, avec une production 2000 m³/j soit 23 l/s. Cette unité est équipée essentiellement d'un évaporateur, une chaudière de vapeur, un éjecto-compresseur et d'un condenseur distillateur.

c) Centrale thermique:

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

d) Station d'air comprimé:

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

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

e) Neutralisation :

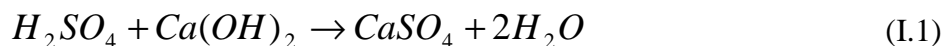
L'atelier de neutralisation est destiné à traiter les effluents acides de l'usine de manière à insolubiliser les éléments nocifs à un PH tel qu'ils puissent être déversés à la mer après décantation.

La plupart des rejets de l'usine tels que les effluents acides, effluents liquides de stationnement d'épuration (grillage) et d'autres sont stockées en tête de la neutralisation, ensuite sont envoyées vers trois (03) cuves de traitements équipées d'agitateurs rapides et d'injecteur d'air.

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

À travers une cuve tampon, la solution de la troisième cuve est envoyée vers un décanteur clarificateur avec l'ajout d'un flocculant (magnafloc) afin de faire la séparation solide/liquide, ensuite, l'underflow sera filtré dans un filtre tambour et les gâteaux seront transférés pour évacuation. L'overflow et le filtrat du filtre à tambour peuvent être déversés dans la mer. Une partie de cette solution claire est recyclée en tête pour la préparation du lait de chaux.

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



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

B- Laboratoire central

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

❖ Echantillonnage:

C'est un atelier très important. En effet les analyses d'un échantillon ne seront véritablement représentatives 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 être analysé.

❖ Section des analyses classiques:

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

- Volumétrie
- Gravimétrie
- Titrimétrie.

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



FigureI-9: photo de service d'analyse classique du laboratoire central.

❖ Section colorimétrie:

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

❖ Section spectrophotométrie :

Cette section comprend trois types d'analyse:

- Analyse par absorption atomique: qui consiste à déterminer l'absorbance des métaux en fonction des concentrations par des échantillons standards. Les différents métaux à analyser par cette **méthode** sont: Cd, Cu, Fe, Pb, Ag, Mg, Ni, Tl, Co, Na, Zn, Bi, K.
- Analyse spectrographique: c'est une analyse qualitative et semi qualitative qui permet de reconnaître l'existence de certains éléments et leur teneur à partir des raies spécifiques à chaque élément et de sa longueur d'onde.
- Analyse spectrale: est utilisée pour déterminer les concentrations des éléments chimiques, le principe de cette méthode consiste à l'analyse spectrale d'émission optique.
Les différentes mesures de l'analyse spectrale sont effectuées au niveau des opérations technologiques suivantes :
 - zinc de refonte de: Pb, Cd, Cu, Fe, Ag, Sn, Tl, Ni.
 - zinc alliage en pastilles de (bloc de 01 tonne et de 02 tonnes): Pb, Cd, Cu, Fe.
 - zinc alliage sous forme de zamak : Al, Mg, Cu, Pb, Cd, Fe, Sn.

C- Maintenance mécanique :

Composé de deux services :

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

D- Maintenance électrique et régulation :

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

E- Gestion des stocks :

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

I.2.3 Soutien administratif :

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

- Département commercial :

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

- Département approvisionnement :

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

- Département ressources humaines :

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

- Département comptabilité et fiscalité :

Effectue la comptabilité générale de la société

- Département budget et finances :

Elabore le plan annuel de gestion et suit la trésorerie

- Département communications :

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

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

I.3 Discussions sur les aspects techniques, économiques et environnementaux du procédé ALZINC.**I.3.1 Aspects techniques de la production du zinc :****✓ Qualité du zinc produit :**

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

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

✓ Réhabilitation des installations :

La réhabilitation d'une partie des installations a permis un fonctionnement normal du complexe et un rejet de gaz (SO₂) à l'atmosphère conformément aux normes internationales.

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

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

✓ Problème des rejets solides :

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

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

I.3.2 Aspects économiques de la production du zinc :**I.3.2.1 Fiche commerciale:**

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

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

La société importe 80.000T de concentré de zinc ZnS via le port de Ghazaouet.

Tableau I-1: La vente de produit fini en zinc se résume en : [2]

Ventes	2004	2005	2006	2007
Marché National U/MDA	1103	1231	1325	1339
Exportations U/MDA	1212	1751	1745	2773
TOTAL U/MDA	2315	2982	3070	4112

I.3.3 Aspects environnementaux de la production du zinc :

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

▪ La protection du littoral était la priorité d'ALZINC, par la mise en exploitation de l'atelier de neutralisation des effluents acides, et ce, depuis 1989.

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

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

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

Opérations de rénovation en projet :

- Elimination des barrières environnementales :
 - ❖ Traitement des boues journalières et stockées.
- Augmentation de la capacité de production :
 - ❖ 55.000t/année de zinc.
- Augmentation de la récupération de zinc :
 - ❖ 95% du zinc contenu dans le concentré (le zinc contenu dans les boues stockées est libre) Projet Jarosite.
- Optimisation de la consommation de poudre du zinc :
 - ❖ 5% de la production de cathodes.
- Réduction de consommation spécifique de l'énergie.

3.200Kwh/t de zinc cathode à l'électrolyse

- ✚ Considérant le niveau de prix qu'a connu le zinc au début de l'année 2006.
- ✚ Considérant le taux d'extraction actuel à ALZINC, qui est environ 89%.
- ✚ Considérant l'évolution des procédés d'extraction de zinc dans les usines similaires qui atteint 96%
- ✚ Vu que les charges d'exploitation restent égales pour tous les producteurs de zinc.
- ✚ Vu que le prix du zinc est déterminé par le marché mondial des métaux de Londres. [2]

Chapitre.2

Propriétés du zinc et ses applications

Introduction :

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

II.1 Description du zinc:

II.1.1 Historique du zinc:

Le zinc a été découvert de manière relativement tardive, comparativement aux autres métaux utilisés dans le monde. La première utilisation du cuivre remonte à une période antérieure aux écrits historiques et celle de l'étain, à **5000** ans, alors que le zinc a été découvert beaucoup plus tard. C'est en Inde, aux alentours de 1200 ans ap. J.-C., que l'on a décrit pour la première fois la technique utilisée pour produire du zinc métal. En 1374, on avait commencé à produire des quantités limitées de zinc à des fins commerciales.

À cette époque, la fabrication d'articles en laiton était beaucoup plus ancienne que celle d'objets en zinc, métal qui était considéré comme nouveau et qui était le huitième à avoir été découvert. On obtenait alors le zinc contenu dans le laiton en traitant le minerai de zinc de façon à produire une vapeur zincifère qui, à température élevée, se combine au cuivre en granules. Aux alentours de 1600 ans ap. J.-C., les connaissances sur la production du zinc ont été transmises de l'Inde à la Chine, pour ensuite être exportées en Europe et l'Afrique. [4]

La première installation de fusion de zinc à grande échelle exploitée à l'extérieure de l'Asie a été construite à Bristol, en Angleterre, vers 1743. Au début du XIXe siècle, la production de zinc était monnaie courante en Europe, plus particulièrement en Belgique et dans certaines régions de l'Europe orientale. Dans la seconde partie du siècle, d'importantes industries du zinc se sont rapidement développées aux Etats-Unis, en Allemagne et en Afrique, particulièrement en Algérie (Afrique du Nord) et en Afrique de Sud. [5]

II.1.2 L'état naturel:

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

- la sphalérite (blende ou sulfure de zinc $[ZnS]$);
- la smithsonite (carbonate de zinc $[ZnCO_3]$)
- willémitte (silicate de zinc $[Zn_2SiO_4]$)
- hemimorphite (calamine $[Zn_4SiO_7(OH)_2H_2O]$)
- zincite (oxyde de zinc $[ZnO]$)
- franklinite (oxyde mixte de zinc $[Zn(FeO_2)O_2]$)
- la marmatite (sulfure de zinc $[ZnS]$ contenant une certaine quantité de sulfure de fer $[FeS]$).

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

La blende est la forme de minerai du zinc sulfuré, abondant, et constitue la matière première essentielle. En fait, les métallurgistes désignent par blendes tous les minerais sulfures et donnent le nom de calamines aux autres. La blende est toujours associée à la galène (sulfure de plomb), mais elle contient aussi des inclusions d'autres métaux (Cu, Cd,

Ag, Ge, Ba). Le plus souvent, une certaine proportion, jusqu'à 14%, des atomes de zinc est remplacée par le fer. C'est la marmatite, qui a de ce fait une teinte plus ou moins foncée. [6]

II.1.3 Propriétés de zinc:

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

II.1.3.1 Propriétés physiques:

Le zinc est un métal blanc, légèrement bleuâtre et brillant, à texture hexagonale, et à cassure cristalline lamellaire. Il est cassant à la température ordinaire. [7]

Ses principales caractéristiques sont les suivantes:

- + le numéro atomique $Z=30$;
- + configuration électronique de l'état fondamental est:
 $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}$;
- + masse atomique moyenne ressort à 65.38 g/mol;
- + Il est assez dense: densité 7.133 (masse volumique 7133 kg/m³);
- + Les températures de fusion et d'ébullition du zinc sont remarquablement basses pour un métal: point de fusion...419.5°C (692.7 K) et le point d'ébullition...907°C (1180K).
- + Le zinc métallique se cristallise dans le système hexagonal compact ;
- + Le zinc a des isotopes de ⁶⁰Zn à ⁷³Zn. mais, il présente cinq isotopes stables: ⁶⁴Zn (48.9%), ⁶⁶Zn (27.8%), ⁶⁷Zn (4.1%), ⁶⁸Zn (18.6%), ⁷⁰Zn (0.5%).

Voici quelques autres propriétés du zinc:

- + Son rayon atomique est de 1.35°A;
- + Son rayon ionique est de 0.83°A;
- + Sa conductibilité thermique est : 113 w/Mk
- + Sa capacité thermique massique entre 20°C et 100°C = 389 J. kg⁻¹.k⁻¹ ;
- + Son enthalpie de fusion = 108.8 kJ.kg⁻¹ ;
- + Son enthalpie de vaporisation = 1799.8 kJ. kg⁻¹ ;
- + Sa viscosité = 3.17 × 10⁻³ P à 450°C ;
- + Sa tension superficielle = 7.8 mN. cm⁻¹. [6]

II.1.3.2 Propriétés mécaniques:

Le zinc est malléable et peut être laminé, suivant sa composition, entre 100 et 200°C. Il devient cassant à une température supérieure. Cependant, vers 50°C, il est relativement souple et peut être embouti. Il est peu ductile, mais on arrive à l'étirer en fils vers 50°C : ses fils servent à la métallisation au pistolet ou, après retraits, sont mêlés à l'amiante pour la fabrication du ferrodo. La densité du zinc s'élève par martelage ou laminage jusqu'à 7.25. Sa résistance à la traction pour la qualité ordinaire 97.75 % est de 16 à 20 kg/mm² avec un allongement de 25 à 40 %. Ainsi, pour le zinc à 99%, la résistance descend à 12 kg et l'allongement s'accroît jusqu'à 50%. [7]

+ Il est malléable entre 100 et 150°C et devient cassant au dessus de 200°C ainsi qu'au dessous de 5°C.

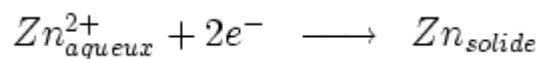
- + dureté Vickers:HRC 40 à 95°C;
- + résistivité à la traction est : 19 daN/mm². [6]

II.1.3.3 Propriétés chimiques:

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

Dans l'air sec, il est inaltérable et ne s'oxyde pas. A l'air humide, il se recouvre d'une mince couche d'hydrocarbonate de zinc, qui préserve le reste du métal de l'oxydation. Ce sel est insoluble et protège le zinc, ce qui explique l'utilisation de celui-ci dans le bâtiment. Le zinc est insensible à la plupart des substances organiques. [7]

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 l'hydrogène est -0.76V:



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

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

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

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

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'autres comme le fer, le cobalt, le nickel, provoquent une accélération de l'attaque. L'acide nitrique attaque le zinc, quelle que soit la 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 pas pratiquement attaqué. [8]

II.1.3.4 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, localisé dans les cellules. Les yeux, en particulier, en contiennent une très grande quantité: Il entre en particulier dans la composition de nombreuses enzymes indispensables au métabolisme humain. Le zinc biologique est fourni par alimentation, mais peut être médicalement prescrit en cas de carence. La quantité nécessaire à un être humain en bonne santé est de 0.3 mg de zinc par jour et par kilogramme de l'individu, sa déficience entraîne le nanisme, phénomène de vieillissement...

Le zinc est peu toxique; aussi la concentration limite d'une eau potable est fixée légalement à 5mg/l. plus gênantes, les poussières d'oxyde de zinc produites dans les installations industrielles, de ce fait, le taux maximum ne doit pas dépasser la concentration de 5mg/m³ dans les lieux de son traitement. Cependant, les polluants secondaires de l'industrie du zinc (As, Cd, Mr, Pb, dioxyde de soufre) sont à priori nettement plus dangereux que le zinc lui-même. [8]

II.1.3.5 Propriétés physiologiques:

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

La médecine moderne utilise aussi le zinc au nombre de ses oligo-éléments. [7]

II.2 Applications du zinc:

Les Principales Utilisations du zinc sont:

- Métallisation.
- Galvanisation
- Protection cathodique
- Fabrication de Piles sèches
- Industries Chimiques diverses.

- Articles de quincaillerie.
- Protection contre la corrosion.
- Alliages divers.

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

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

Nous allons étudier successivement chacune des grandes branches industrielles.

II.2.1 Zinc laminé:

II.2.1.1 Techniques de laminage:

-Généralités:

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

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

- Laminage en paquet (ancien procédé).
- Laminage en continu.

II.2.2 Laitons:

Le laiton est un alliage a base de cuivre (teneur de 60 à 70%) [6]. Les laitonniers sont d'importants consommateurs de zinc, qui, dans la période actuelle, absorbent 14% des ventes de zinc vierge. Selon la qualité et l'emploi des laitons à obtenir, ces industriels utilisent, pour préparer leurs alliages, avant de les transformer en demi-produits, soit du zinc fin, soit du thermique à 98.50%. [7]

II.2.3 Protection et méthodes de protection de l'acier:

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

II.2.3.1 Méthodes de protection de l'acier**II.2.3.1.1 Galvanisation:**

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

- galvanisation par immersion à chaud ou à froid; cette dernière est appelée zingage. Le but est de recouvrir l'acier d'une couche de
- zinc qui agira contre la corrosion. L'oxydation du zinc étant plus lente comparativement à celle de l'acier.
- Galvanisation par projection: emploie la projection thermique de zinc fondu au pistolet, d'emploi moins courante.



a) Galvanisation par immersion:

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

❖ Galvanisation à chaud:

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

La galvanisation à chaud est pratiquée selon deux voies:

-  galvanisation par trempage de produits finis.
-  galvanisation en continu de demi-produits sidérurgiques (tôles, tubes, fils).

❖ Galvanoplastie:

La galvanoplastie est le dépôt électrolytique d'un enduit métallique de zinc sur un objet par l'application d'une charge négative sur celui-ci, en l'immergeant dans une solution contenant un sel du métal zinc à déposer tel que le sulfate de zinc. Les ions métalliques du sel portent une charge positive et sont attirés vers l'objet chargé négativement. Quant ils entrent en contact avec elle, la cathode produit des électrons qui vont réduire les ions chargés positivement en métal. La galvanoplastie est employée dans la protection des métaux contre la corrosion ou la décoration. [8]

II.2.3.1.2 Shérardisation:

Qui consiste à chauffer dans de la poussière de zinc des objets en acier, notamment des objets filetés: vis, écrous, boulons, tire-fond. [7]

II.2.3.1.3 Les peintures dites "riches en zinc":

Contenant une très forte proportion de poussière de zinc. Ces peintures qui se composent essentiellement d'un liant organique (Caoutchouc chloré ou isomérisé, polystyrène, etc.) Ou inorganique (silicates par exemple), d'un solvant et de poussière de zinc à fines particules permettent d'obtenir par application sur un acier convenablement décapé un revêtement, dont l'efficacité de protection est très appréciable. La composition de ces peintures est telle qu'après évaporation du solvant et séchage rapide le feuillet sec contient en poids 94% de poussière de zinc et 6% de liant. [7]

II.2.4 Fonderie du zinc et ses alliages:

Le zinc dans la fonderie représente un marché annuel de l'ordre de 1 150 000 tonnes de pièces produites dans le monde, dont 340 000 tonnes en Europe et 45000 en France. La stabilité constatée provient d'une évolution des pièces produites qui sont aujourd'hui en moyenne 25% plus légères, à fonctions égales, que par le passé. Cette baisse est compensée par un nombre croissant de secteurs utilisateurs et d'applications nouvelles de pièces en alliages de zinc. [8]

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

L'intérêt d'utiliser les alliages de zinc en fonderie réside aussi bien dans leurs bonnes caractéristiques mécaniques que dans leur excellente aptitude au moulage, qui permet de réaliser les formes les plus complexes avec des détails d'une très grande finesse et des épaisseurs très faibles lorsque les conditions d'utilisation l'autorisent.

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

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

*charge de rupture de 300 à 450 MPa

*allongements de 6 à 8%

*résistance aux chocs excellente

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

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

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

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

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

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

Ils sont élaborés par la société algérienne de zinc.

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

Il existe d'autres alliages spéciaux, qui répondent à des exigences particulières de résistance au frottement ou de tenue en température. [8]

II.2.5 Traitement:

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

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

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

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

II.2.6 Métallisation directe:

Projection au pistolet de métal fondu ou peintures anti-rouille, contenant environ 92% de zinc. [7]

II.2.7 Anodes sacrificielles:

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

II.2.8 Bâtiment:

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

II.2.9 Construction en charpentes:

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

II.2.10 Construction automobile:

Ce secteur représente 40% environ du marché des pièces galvanisées. Aujourd'hui, environ neuf voitures sur dix circulant sur le continent nord-américain contiennent une ou plusieurs pièces galvanisées, ce qui représente une moyenne de 15 kg de zinc par véhicule. De par leurs caractéristiques intrinsèques, les batteries en zinc sont plus performantes que les autres systèmes actuels. Ce qui aurait notamment une influence sur le secteur des voitures électriques. [9]

II.2.11 Informatique:

La principale innovation de l'emploi du zinc est son application dans le domaine informatique où les nouveaux types de piles ont progressivement remplacé les piles à mercure. Les batteries "zinc air" permettent non seulement d'améliorer les capacités d'autonomie des appareils, dans lesquelles elles sont intégrées, mais aussi de mieux respecter l'environnement que leurs aînées. Les piles à base de zinc ont notamment l'avantage d'être recyclantes sans fin et sans perdre ni leurs qualités chimiques, ni leurs qualités physiques. [9]

***) la pile sèche:**

Les éléments fonctionnels d'une pile sèche sont le pôle négatif (une enceinte de zinc qui entoure les matériaux de la pile), le pôle positif (la barre de carbone et le mélange carbone/bioxyde de manganèse qui l'entoure) et la pâte électrolytique située entre les deux pôles. La pâte électrolytique favorise une réaction chimique (réaction d'oxydo-réduction) mettant en œuvre les composants des deux pôles; cette réaction provoque la circulation d'un courant à travers un conducteur (la barre de carbone) connectant le pôle positif. [8]

*) le zinc représente une source d'énergie propre et durable pour les années à venir.

II.2.12 Appareillages:

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

II.2.13 Autres applications:

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

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

*Oxyde de zinc : de couleur blanche, généralement préparé par oxydation des produits de récupération et de déchets de zinc, après vaporisation de zinc. Il entre dans la fabrication des caoutchoucs et pneumatiques, car il accélère la vulcanisation (c'est une réaction chimique favorisant la formation de ponts moléculaires entre macromolécules de caoutchouc, contribuant à la rigidité des structures), et améliore la résistance à l'usure de caoutchouc, il est aussi utilisé dans la fabrication des peintures, en agriculture et l'alimentation 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 Daniel.
- Le sulfure de zinc ZnS est blanc phosphorescent, il entre dans la composition d'enduit d'écrans de télévision.
- Le chlorure de zinc est utilisé en galvanisation et entre dans l'industrie du bois où il le protège contre les attaques des insectes. [8]

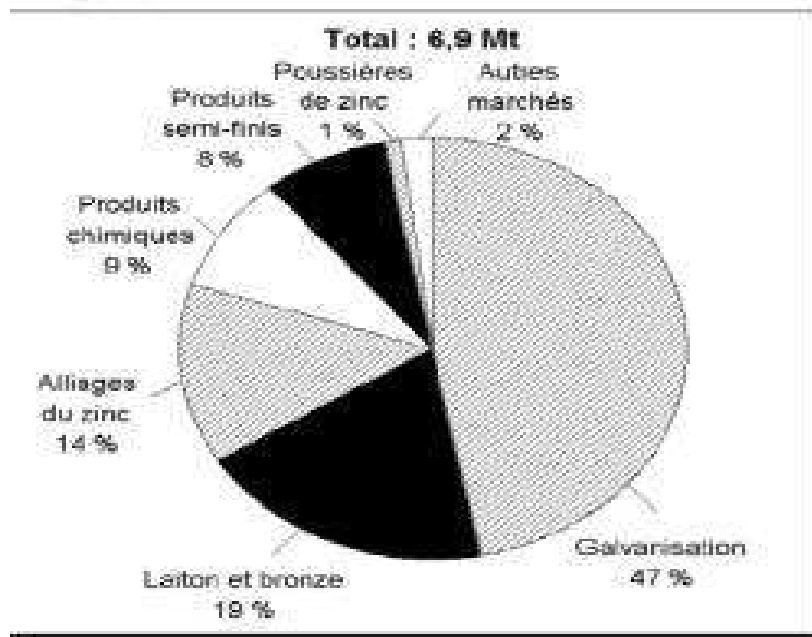


Figure II-1 : Répartition en pourcentage des applications de zinc [9]

II.3. Limites d'application de zinc:

L'application du zinc et de ses alliages est limitée par quelques restrictions peu nombreuses mais impératives. [8]. On peut citer:

☒ **Température de travail:**

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

☒ **Contact alimentaire:**

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

☒ **Contact avec l'eau:**

Bien que le zinc et ses alliages résistent de façon satisfaisante à la corrosion par l'eau, ainsi qu'en témoignent d'innombrables toitures et gouttières, il n'est pas recommandé de réaliser en Zamak des pièces en contact avec l'eau ou immergées de façon permanente ou non. En effet, dans certaines conditions particulières (composition de l'eau, effet de pile,...), une corrosion peut se développer qui, sans nuire gravement à la pièce elle-même produit pour une faible quantité de métal consommé, un grand volume de produits de corrosion (oxyde, hydrocarbonates) blanchâtres pulvérulents et abrasifs qui peuvent perturber le fonctionnement de l'appareil intéressé (grippage des robinets par exemple). [8]

Chapitre.3

Elaboration du zinc

Introduction:

Le zinc métal est produit à partir de minerai sous forme de complexe sulfuré, carbonaté, oxyde et autres combinaisons chimiques. La forme 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.

III.1. Traitements préliminaires & Enrichissement du minerai de zinc:

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

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

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

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

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

[10]

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

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

Concentration à environ 54% Zn et 32% S.

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

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

Les concentrés sont déchargés et stockés dans des loges séparées selon leur composition chimique. L'usine de GHAZAOUET reçoit annuellement plus de 80 000 tonnes de minerais concentrés. [1]

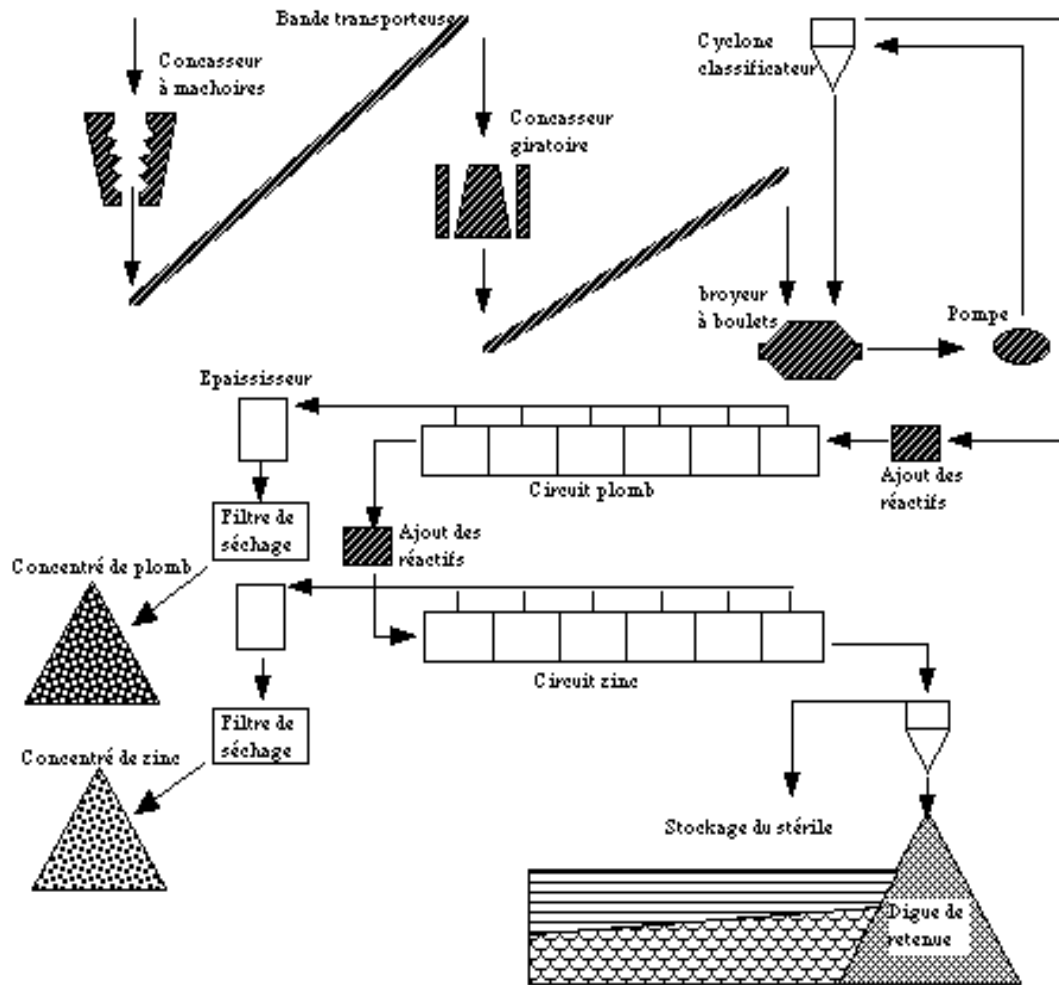


Figure III-1:Schéma de principe d'un circuit de flottation différentielle [10]

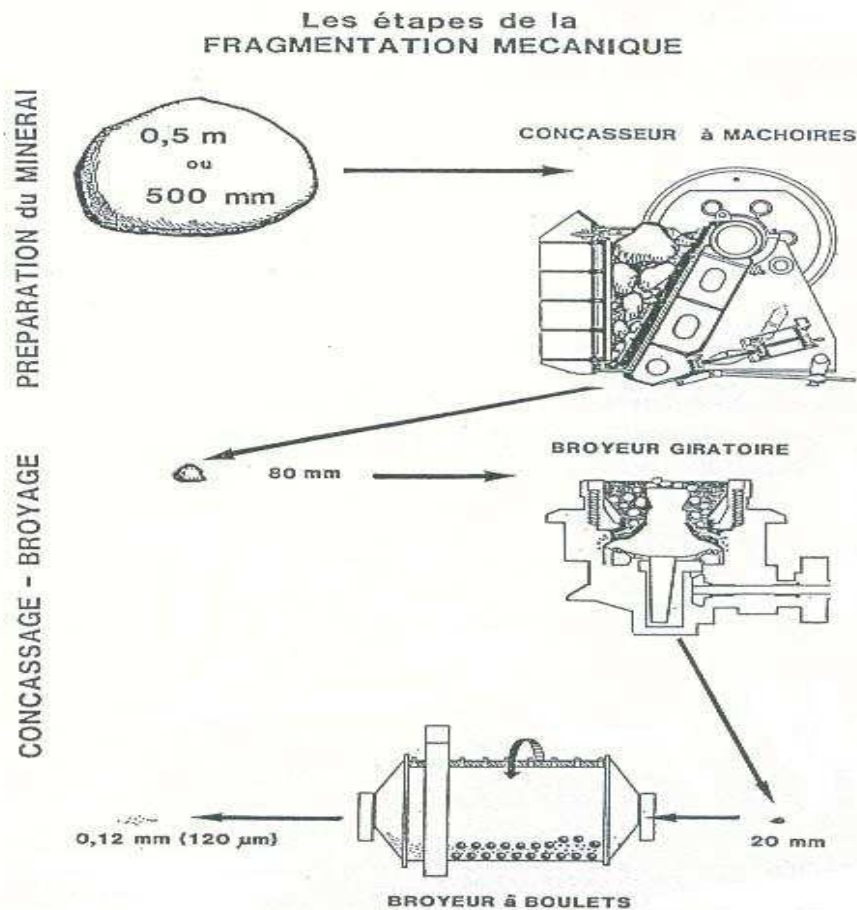


Figure III-2: les étapes de la fragmentation mécanique. [11]

III.2. 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

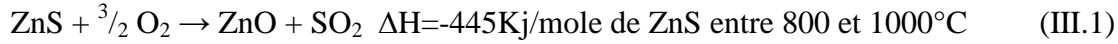
III.2.1. Procédé par pyrométallurgie :

Ce procédé comporte les opérations suivantes :

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

a- Grillage des sulfures :

Le grillage a pour but de transformer le sulfure en oxyde. L'obtention de l'oxyde de zinc ZnO est réalisée à une température comprise entre 910 et 980 °C. L'oxyde obtenu s'appelle la calcine [12]. 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'extérieure, 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 à 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 FeZn₁₃.

Pour obtenir un zinc pur, il faut passer par une opération de distillation fractionnée qui permet de séparer les différents constituants métalliques en jouant sur leurs températures de fusion. Pour cela, on chauffe le mélange de métaux pour le rendre gazeux. A l'aide de diverses colonnes de distillation on sépare les métaux en les condensant. [12]

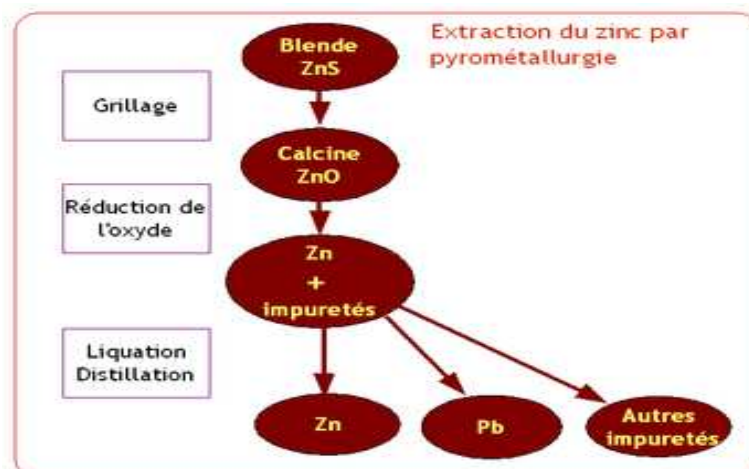
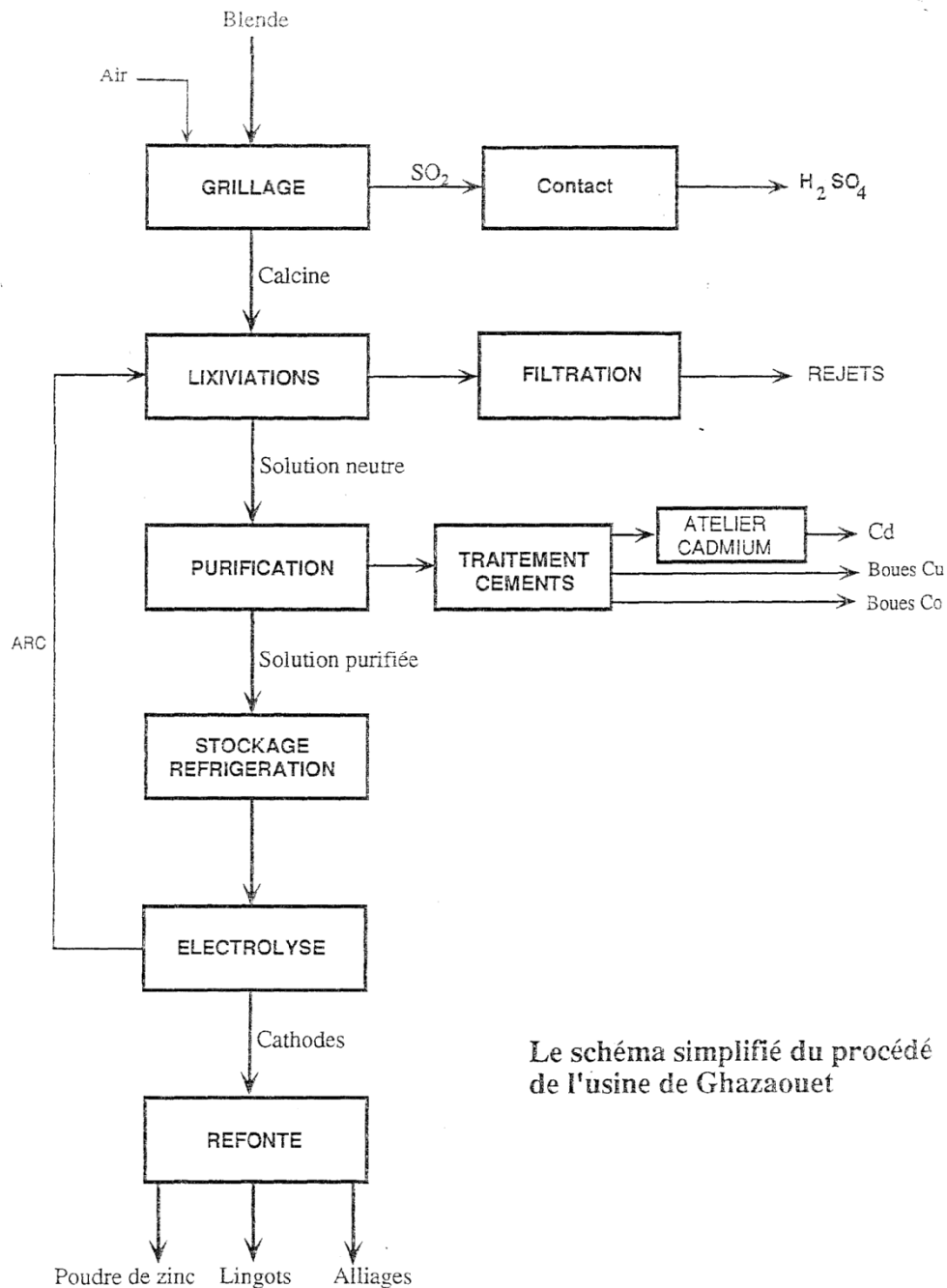


Figure III-3: Opérations technologiques d'extraction du zinc par Pyrométallurgie [13]

III.2.2. Procédé par Extraction humide " ALZINC "(hydrométallurgie)

Ce procédé comporte après grillage de la blende les opérations de lixiviation pour solubiliser le zinc sous forme de sulfate de zinc $ZnSO_4$. La cémentation pour éliminer les impuretés : Cobalt, Nickel, Cadmium et Cuivre de la solution de sulfate de zinc. Les opérations d'extraction du zinc seront terminées par l'électrolyse qui transforme $ZnSO_4$ en zinc par dépôt solide électrolytique. [14]



Le schéma simplifié du procédé de l'usine de Ghazaouet

Figure III-4: le schéma simplifié du procédé d'ALZINC [14]

a- Transport et stockage de concentrés :

Les concentrés arrivent à la fabrique par voie maritime, Leurs entrées aux magasins s’effectuent par camions dont le pesage sur bascule détermine la quantité de concentré qui entre. Le magasin est constitué par 6 compartiments de 3.000 tonnes chacun, non couverts, où le concentré est stocké en fonction de la qualité de la blende. De Là, au moyen d’une grue, le concentré est déposé sur transporteur à bande et envoyé à 6 trémies, et en fonction de la qualité désirée la blende est dirigée vers un transporteur à bande qui communique avec un autre transporteur incliné qui débouche sur le crible. En cet endroit s’effectue la séparation de la fine et du rejet. La fine tombe dans la trémie d’alimentation du four et au moyen d’un plateau tournant sur la bande de projection qui alimente le four directement. Le rejet va à un broyeur où il est trituré afin d’obtenir la granulométrie désirée. A la sortie du broyeur, il est envoyé de nouveau au crible au moyen d’un élévateur à godets. Ainsi que les déchets. [14]

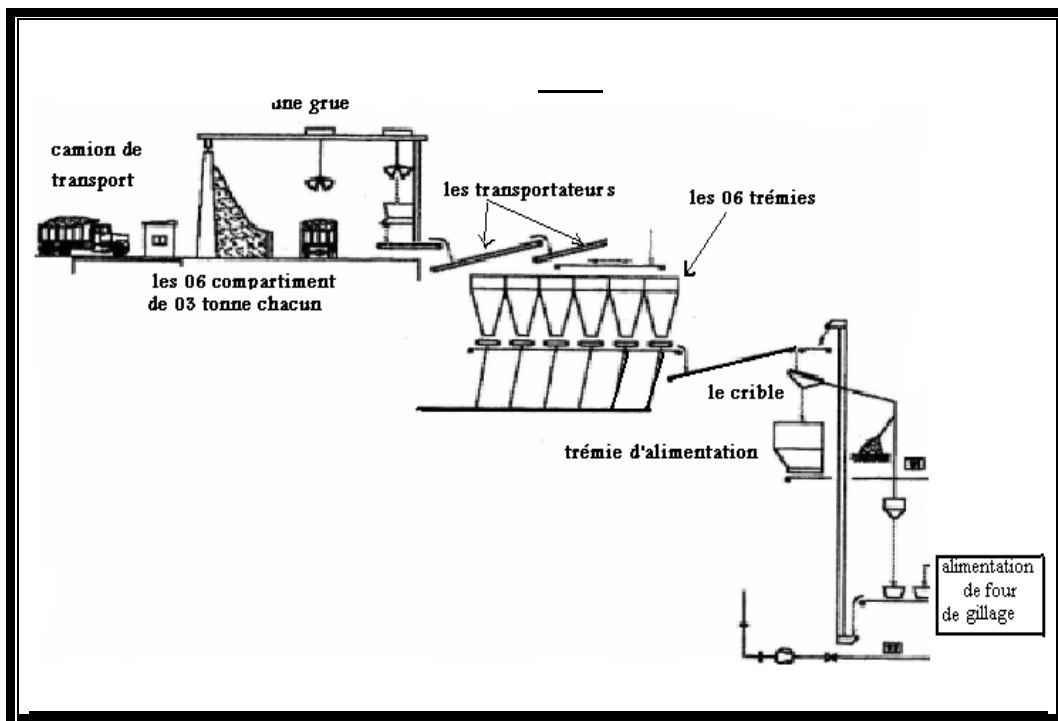


Figure III-5:Transport et stockage de la matière première [14]

b- Grillage :

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

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



Avec une chaleur $\Delta H = -445 \text{Kj/mole}$ de ZnS entre 800 et 1000°C Cette forme du zinc (ZnO) facilite son extraction humide par lixiviation acide et neutre pour la production de ZnSO₄ qui

alimentera les cuves électrolytiques. L'oxyde de zinc est soluble dans l'acide sulfurique. La calcine produite est stockée dans deux silos.

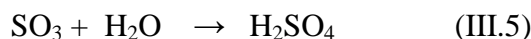
L'opération de grillage est effectuée en lit fluidisé dans un four en forme cylindrique évasé vers le haut qui a une grille de 46 m² et trois serpentins pour réfrigérer le lit fluidisé. En cas d'arrêt, le four est chauffé par des brûleurs au gasoil au nombre de trois et six lances du combustible permettent d'effectuer cette opération.

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

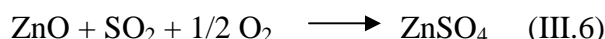
Le four est muni d'une chaudière de récupération de chaleur et d'un système d'épuration des gaz. Dans ce procédé, une partie de la calcine s'échappe avec les gaz de grillage à la sortie du four. La récupération thermique s'effectue au moyen d'une chaudière et la récupération de ZnO grillé de ces gaz s'effectue par cyclones et électrofiltres secs au nombre de deux. La calcine récupérée, après traitement pour approprier sa granulométrie et température, est conduit à deux silos pour son utilisation postérieure en lixiviation.

Le grillé ZnO doit remplir des exigences strictes pour qu'il puisse être lixivié postérieurement. Il ne doit pas contenir plus de 0.3% de soufre sous forme de sulfure et 1.8% de soufre sous forme de sulfate, et d'éviter la formation de ferrites de Zn(ZnOFe₂O₃) en contrôlant les températures pendant le grillage dans les valeurs optimales. Le temps de séjour des particules de blende qui entrent dans le four est relativement long, ce qui garantit l'obtention d'un produit calciné avec une faible teneur en soufre sous la forme de sulfures et sulfates. [1]

L'opération de grillage comporte également la libération d'une quantité non négligeable de gaz SO₂ qui nécessite un traitement adéquat avant sa libération dans l'atmosphère. Il sera utilisé pour la fabrication de l'acide sulfurique suivant un autre procédé en parallèle avec l'extraction du zinc. La production moyenne d'acide sulfurique est de 270 tonnes/jour. Pour que le traitement des gaz de grillage soit économique, il sera nécessaire de maintenir la concentration de SO₂ autour de 9-10%. Après épuration, les gaz sulfureux du grillage sont envoyés aux systèmes de contact pour transformer l'anhydride sulfureux SO₂ en acide sulfurique concentré (98%) selon les réactions suivantes :



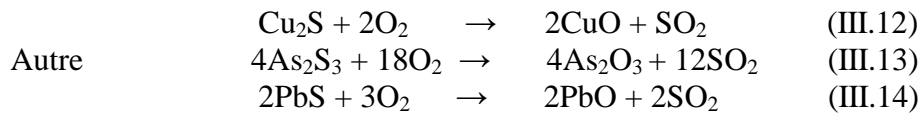
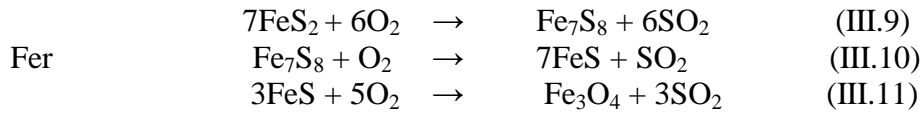
Des réactions chimiques secondaires sont susceptibles de se produire avec l'opération de grillage à des températures inférieures principalement, la formation des sulfates a lieu à 500 - 600 °C et qui se décompose vers 900°C.



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



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



L'opération de grillage fournit également de la vapeur de grillage qui sera récupérée et utilisée dans les opérations suivantes du processus hydrométallurgique. [14]

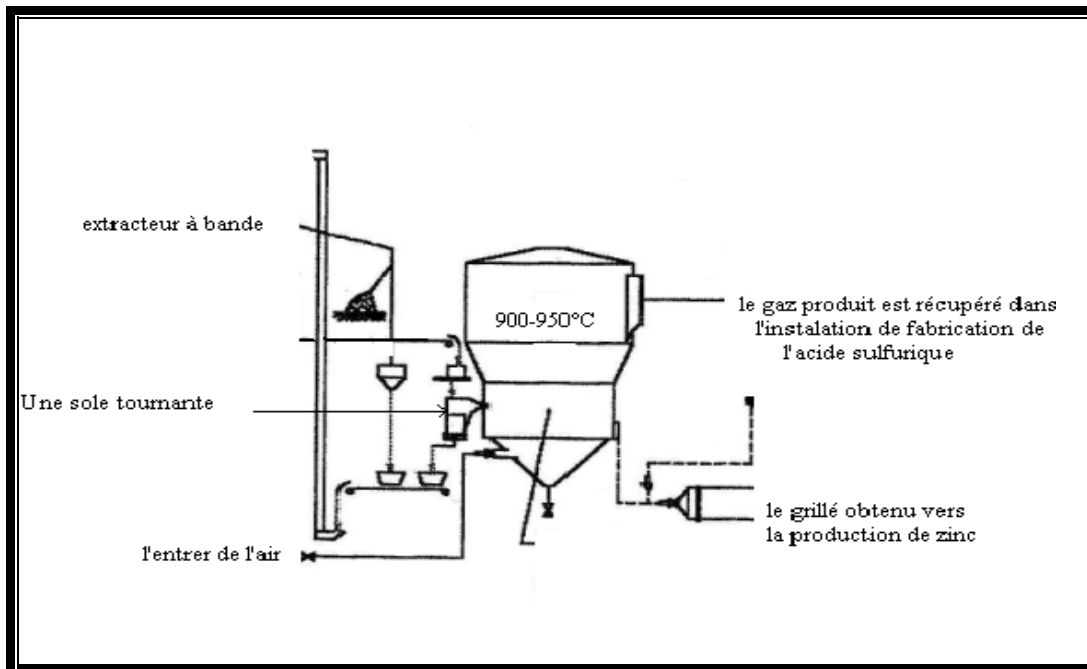


Figure III-6: Le four de grillage [14]

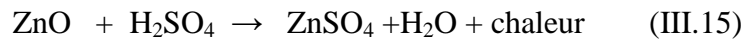
c- Lixiviation :

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

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

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

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



Les insolubles, constitués principalement de gangue, de ferrites de zinc et de plomb sont stockés dans un bassin de décantation conçu à cet effet et parfaitement étanche. [11]

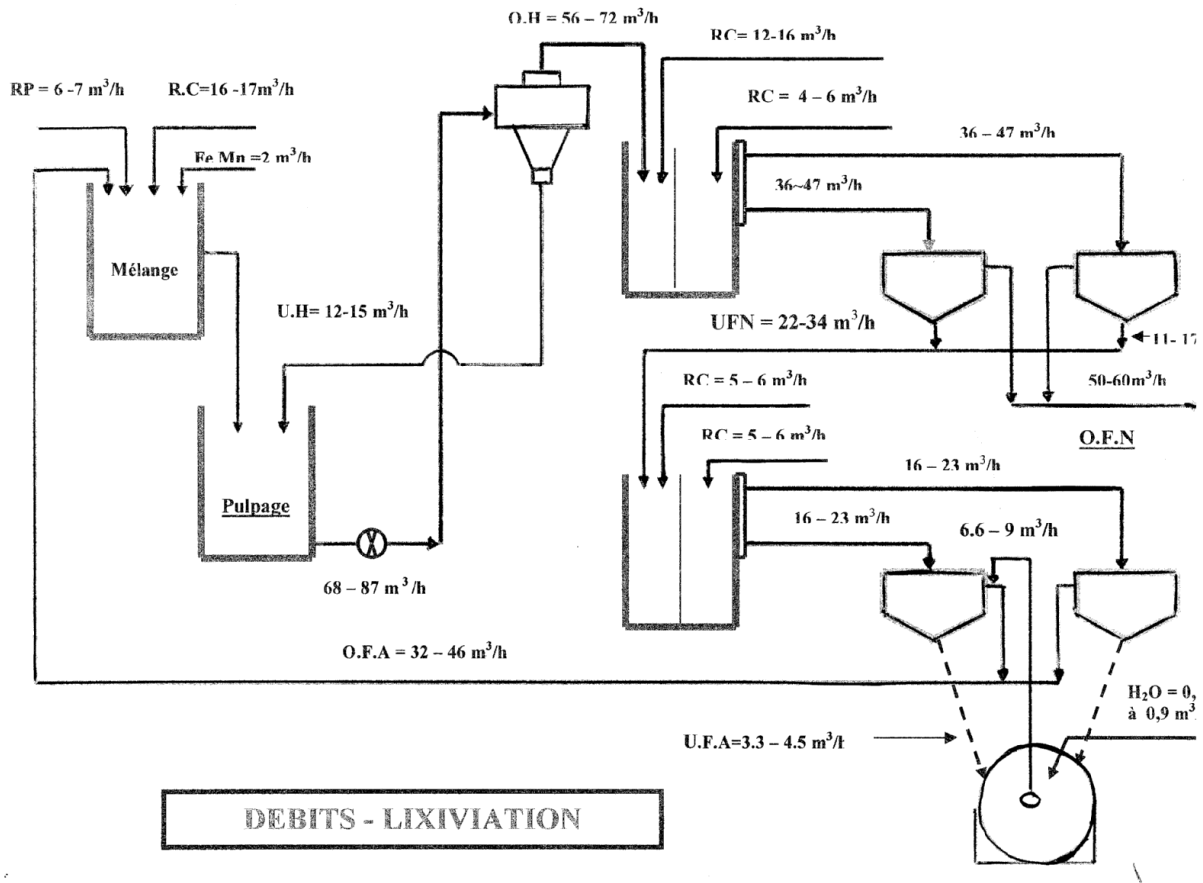


Figure III-7: montage simplifié de la lixiviation [11]

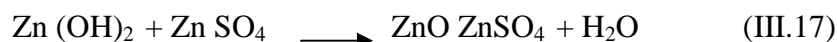
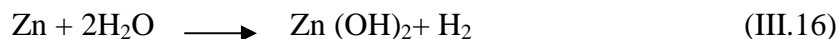
d- Purification:

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 se pratiquer à chaud ou à froid:

- ▶ cémentation
- ▶ filtration

La solution claire est pompée vers l'électrolyse de zinc. Les boues sont repulpées pour obtenir une solution cadmifère (riche en cadmium) qui sera traitée à l'électrolyse du cadmium, ou une solution cuivrique (riche en cuivre) qui sera traitée par électrolyse du sulfate de cuivre. [14]

Dans la cémentation, les impuretés sont éliminées sous forme de ciment, l'agent de cémentation utilisé est la poudre de zinc. La quantité de poudre de zinc à additionner est fonction de sa granulométrie et de sa teneur en impuretés. Une poudre de zinc fine est plus réactive avec une tendance à s'oxyder en présence de H₂O, ce qui peut entraîner la formation de sels basiques sans élimination d'impuretés. [15]



Pour diminuer la formation de sels basiques, on utilise une poudre de zinc contenant 0.6 à 1 % plomb ; la présence de plomb diminue la formation de H₂ et à comme avantage de limiter la redissolution du thallium et du cobalt.

Par ailleurs, un temps prolongé de séjour de la solution à traiter peut entraîner une oxydation du zinc par hydrolyse et une redissolution du cobalt, ayant pour conséquence la formation de sels basiques qui entraîne une filtration ultérieure difficile. D'où la nécessité de vidange des cuves de réaction en cas d'arrêt prolongé.

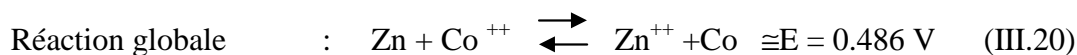
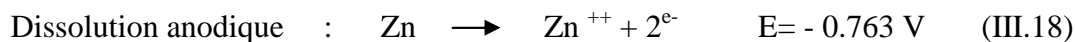
Dans la purification à chaud, la plus grande partie des impuretés comme le cuivre (Cu) , le germanium (Ge) , l'Antimoine (Sb) le fer ferreux (Fe⁺⁺) , l'arsenic (As) et le cobalt (Co), Ni, Cd, Sn, Te, Tl. ... sont éliminés de la solution de façon à pouvoir obtenir un bon rendement faradique à l'électrolyse du zinc, qui exige que les solutions électrolytiques soient extrêmement pures ; la tension réversible de dépôt de zinc à partir des solutions acides de retour des cellules d'électrolyse , est fortement négative par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

$$E^\circ \text{Zn/ Zn}^{++} = - 0.76 \text{ V}$$

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

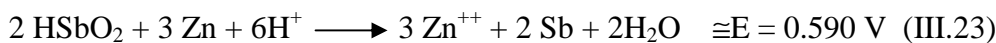
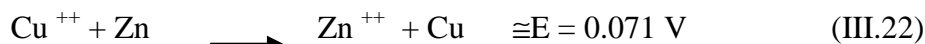
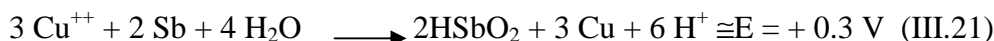
Le cobalt est l'élément le plus indésirable de la solution à traiter où il faudra l'éliminer par réaction oxydo-réduction de cémentation, en ramenant sa concentration à 0.25 mg/l.

L'élimination du cobalt se fait par la poudre de zinc en présence d'antimoine. Le cuivre et l'antimoine seront cimentés en même temps que le cobalt par le zinc. La présence d'antimoine dans la solution est effectivement indispensable pour pouvoir éliminer le cobalt soit par électrodéposition soit par cémentation. L'addition d'antimoine est fonction de la teneur en cobalt et de la réactivité de la solution. Un excès d'antimoine peut aussi donner lieu à une redissolution du cobalt. [15]



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

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



Dans la purification à chaud, la solution est tout d’abord portée de 50 à 55°C à 75 °C à l’aide de deux échangeurs à vapeur (rosebladt), entrée vapeur 250 °C sortie : condensât utilisé pour laver le résidu de lixiviation acide et la préparation de flocculant, ce qui donne une température d’entrée de la solution de 50 à 55 °C et à la sortie 75 à 80 °C. Un débitmètre permet de régulariser l’entrée de la solution dans la cuve de mise en solution des réactifs Cu SO₄ et Sb.

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 (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.

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

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

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

On notera les mêmes réactions pour le cadmium, le thallium, l’arsenic ... Il y aura notamment dégagement d’hydrogène sur le zinc, puisque les impuretés qui sont présentes en abaissant la surtension. [14]

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

La purification à froid consiste à éliminer principalement les dernières traces de Cd et Tl afin d’obtenir un zinc de qualité SHG. Après les filtres presses de la purification à chaud, la solution contient encore des traces de thallium et environ deux (2) mg/l de cadmium. L’évolution de la teneur en cadmium (2 mg/l à 0.2 mg/l) donne les indications sur le bon déroulement de cette opération.

La solution est envoyée dans deux cuves en série de 2.5 m³ chacun. On ajoute dans la 1^{ere} 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 a la composition suivante, qui sera stockée pour décantation des sels basiques, puis pompée pour alimenter le circuit d’électrolyse du zinc. [15]

Tableau III.1: Composition de la solution overflow filtrée
Teneur en µg/l [15]

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

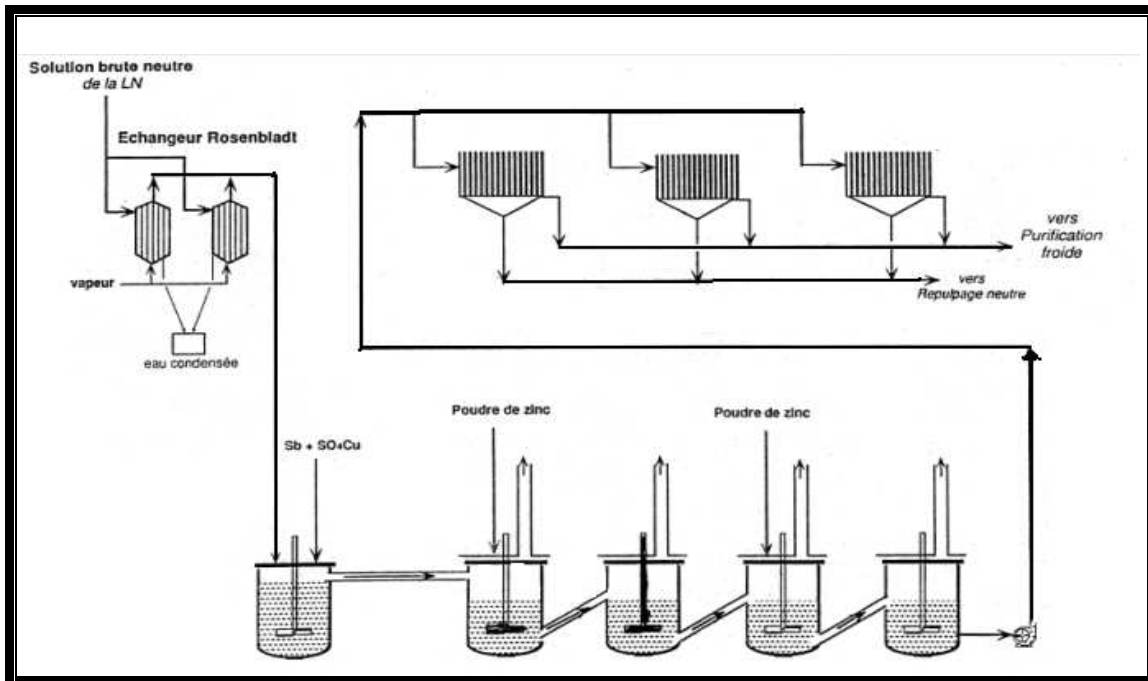


Figure III-8: montage simplifié de purification à chaud [15]

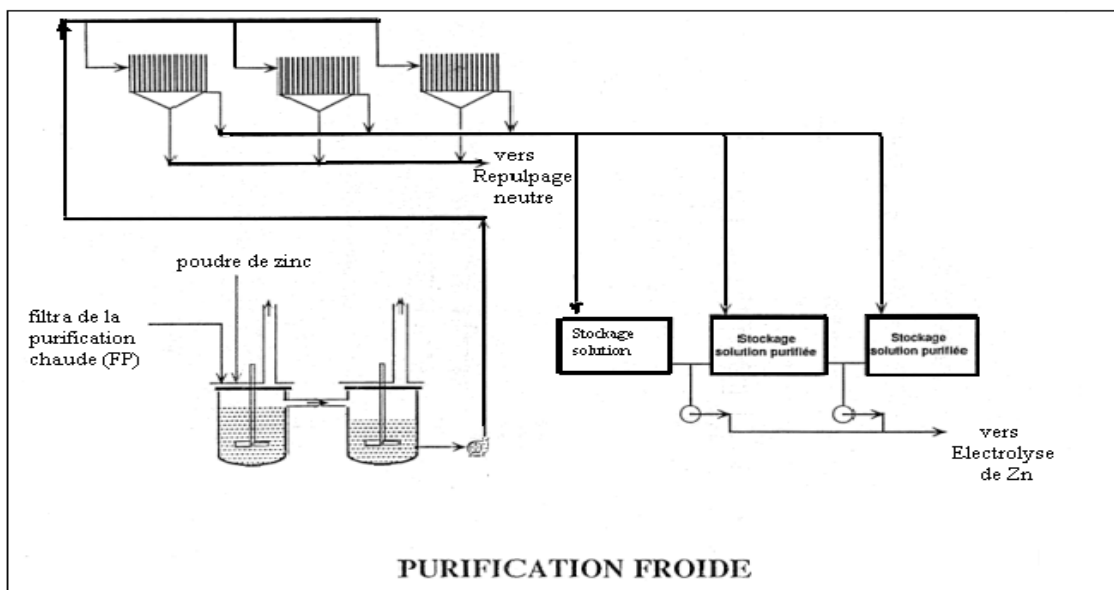


Figure III-9: montage simplifié de purification a froid [15]

e- Repulpage:

Le Repulpage 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.

e-1) Repulpage neutre:

Dans la solution d'overflow neutre, les impuretés ne dépassent pas 1.5 g/l (Manganèse mis à part) en tenant compte de l'oxydation éventuelle du zinc métal en ZnO, il ne faudrait pas plus de 2 g/l de zinc pour précipiter ces impuretés ; or on ajoute dans les cuves de purification à chaud et à froid jusqu'à 7 g/l de zinc métal (poudre de zinc). On va retrouver dans les boues du zinc qui n'a pas réagi.

Il y a 2 à 3 g/l de zinc en excès ; soit 50 à 60 % de zinc dans les boues de purification à chaud et 90 à 95 % dans les boues de purification à froid, à cette quantité de zinc récupérable il faudrait ajouter le zinc sous forme de Zn SO₄ imprégnant les boues.

Les boues sont entraînées par vis sans fin 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 riche en zinc des boues riches en cadmium et en cuivre. Le filtrat revient au repulpage et les boues riches en cadmium et en cuivre sont traitées de nouveau en milieu acide. [14]

e-2) Repulpage acide:

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

Les boues sont envoyées dans trois cuves par addition de retour cellule, où 40 % de cobalt revient en solution et 30 à 45 mg/l de Cu. La solution est portée jusqu'à 60 °C par injection de vapeur dans le but de faciliter la mise en solution du cadmium ou du cuivre. Après réaction la solution est envoyée aux filtres presses, où les boues sont lavées directement sur un filtre presse par injection de H₂O vapeur ; en évitant l'injection d'air qui peut donner lieu à la formation de sels basiques et un dépôt de CuSO₄ , pouvant engendrer un phénomène de colmatage de la toile des filtres et par conséquent diminuer sa durée de vie.

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

La solution est portée à 90 °C par injection de vapeur et d'ajout de Sb et du zinc métal (Poudre de Zn). Le Temps de réaction est de 2 heures avec agitation. L'augmentation de la température favorise l'élimination du cobalt, mais facilite l'oxydation du cadmium, d'où risque de redissolution du cobalt. Un débit de la filtration élevé provoque une faible probabilité de contact avec l'air et le cadmium s'oxydera moins.

Après récupération humide des éléments cuivre et cadmium pour une éventuelle opération de dépôt électrolytique, le résidu solide sera stocké dans une décharge. [14]

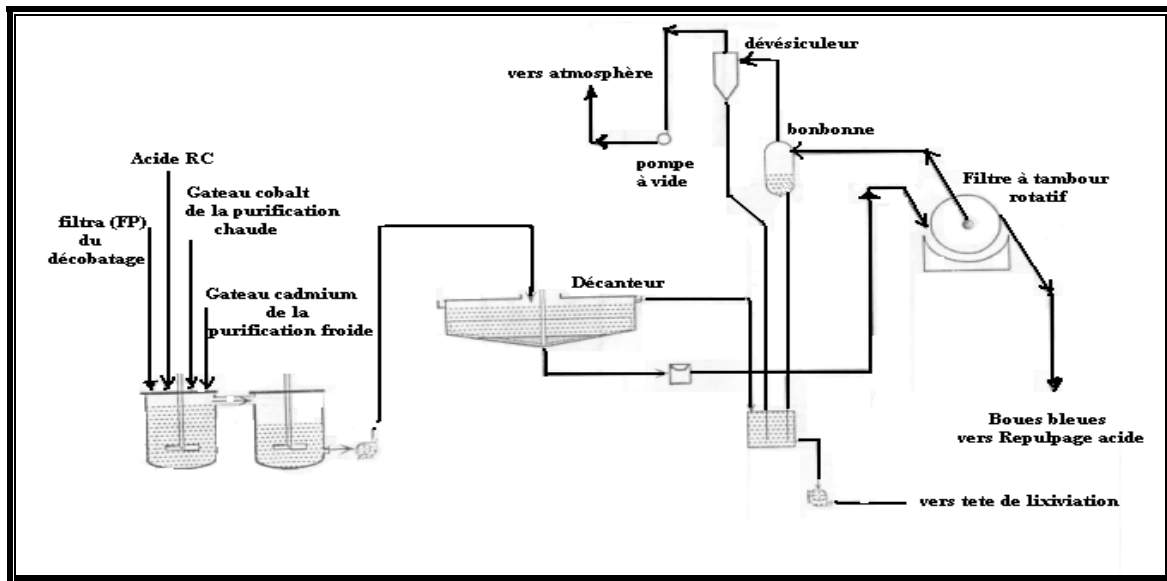


Figure III-10: montage simplifié du repulpage neutre [14]

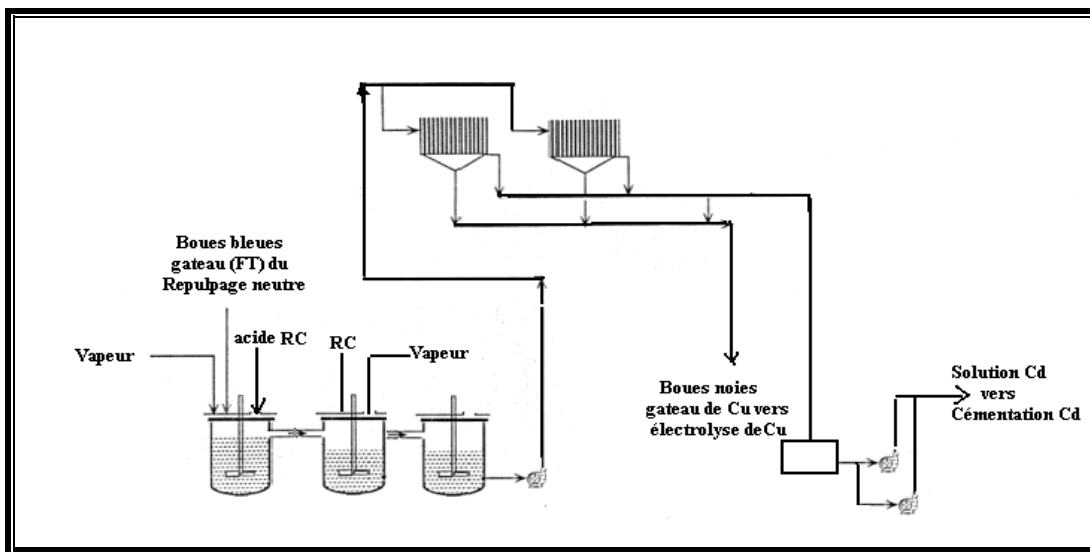


Figure III-11: montage simplifié du repulpage acide [14]

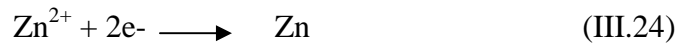
f- Electrolyse :

La solution $ZnSO_4$ produite par lixiviation de ZnO et après purification est conduite par pompage dans des cellules électrolytiques qui sera traitée par électrolyse pour la production du zinc cathodique. Un courant électrique continu traverse la solution et entraîne un dépôt de zinc sur les deux faces de la cathode en aluminium et il en résulte un dégagement d'hydrogène à l'anode en plomb argentifère. [1]

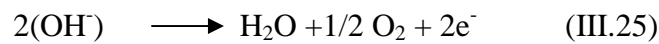
L'électrolyse transforme le zinc en solution sous forme sulfate ($ZnSO_4$) à la forme métallique par déposition, en appliquant un potentiel entre anode-cathode immergée dans des cellules contenant une solution acide. Les ions de zinc se déposent à la cathode, pour former

le zinc métallique, tandis que les ions OH⁻ sont neutralisés à l'anode, avec dégagement d'oxygène, selon les réactions :

Réaction a la cathode :

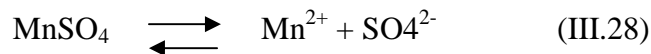
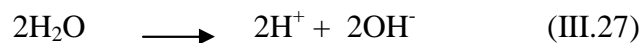
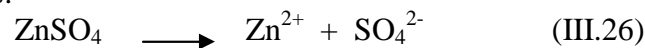


Réaction a l'anode:

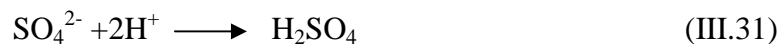
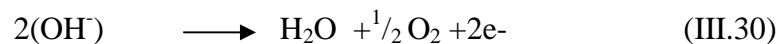
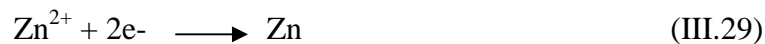


Réaction de base:

► Corps dissociés:



► Ions réagissants:



► Réaction globale:



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

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

Le zinc issu de l'électrolyse affiche une pureté supérieure à 99.995% de grade S.H.G (Special High grade). [14]

Description de l'installation

L'installation est composée de deux halls de 1.3 m², dans les quelles passe un courant de 16000A. Chaque halle comporte neuf rangées de 24 cellules, chacune avec 40 cathodes et 41 anodes, la durée de dépôt est de 48 heures pour chaque cellule. La surface d'une cathode est de 1.3m² pour deux faces, qui donne une surface cathodique par cellule de 52 m², en déduit ainsi la densité de courant de 310 A/m².

La solution provenant de la purification arrive dans une cuve de roulement primaire, puis elle passe à travers trios aéro-réfrigérants, d'ou elle sort à une température de 32 à 36°C, pour alimenter les cellules d'électrolyse par l'intermédiaire des collecteurs.

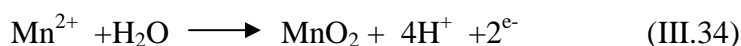
La solution quittant l'électrolyse après le dépôt de zinc est appelée retour cellules.

Additifs:

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

- ✓ Jus de réglisse: son rôle est d'influencer, le dépôt de zinc et former une mousse au-dessous des cellules qui retient les vapeurs acides.
- ✓ Gélatine: c'est un agent tensioactif qui joue le même rôle que le jus de réglisse.
- ✓ Carbonate de strontium: c'est un agent qui entraîne la précipitation du plomb, il est additionné seulement si la teneur en plomb du métal cathodique est trop élevée.
- ✓ Rendement du dépôt de zinc : il est lié à la quantité d'hydrogène qui se dégage, les métaux qui présentent une forte surtension d'hydrogène n'influencent pas le rendement. Par contre les métaux qui présentent une faible surtension d'hydrogène, comme le Ge, Cu, Fe et le Co favorisent la formation de H₂ au détriment du dépôt du zinc. Le rendement faradique du dépôt de zinc, dépend de l'élimination des impuretés lors de la purification. La perte d'énergie cathodique est de 10%, cela résulte de la composition entre le dépôt du zinc et le dégagement de l'hydrogène. Les facteurs à prendre en compte sont très nombreux est interagissent, aussi on peut citer:
 - Acidité et concentration en zinc dans l'électrolyse, c'est pour éviter une baisse importante du rendement faradique que l'on n'épuise pas l'électrolyse, laissant quelques dizaines de gammes par litres de zinc.
 - Temps du dépôt : le rendement de courant est faible dans la phase initiale d'amorce du dépôt du zinc sur l'aluminium, il s'améliore, ensuite, passe par un maximum lorsque l'électrode est recouverte de zinc.
 - Température de l'électrolyse: une température élevée favorise une adhérence insuffisante, et une structure spongieuse d'où dissolution du zinc plus importante.

Réactions anodiques :



En plus du dégagement d'oxygène, il y a également oxydation de Fe²⁺ en Fe³⁺ et de Pb²⁺ en Pb³⁺, avec dépôt de MnO₂, ainsi qu'un dégagement de chlore s'il est présent en solution, ce gaz est nocif, il peut se dégager dans l'atmosphère ou passer en solution et attaquer le plomb des anodes. La présence de Mn²⁺ dans la solution permet de pallier à ces deux inconvénients selon la réaction suivante:



La réaction montre bien qu'il y a formation de MnO₂, dont une partie se fixera sur les anodes, l'autre se déposera au fond des cellules, un nettoyage est nécessaire pour l'enlever.

Décapage:

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

Composition chimique du dépôt:

Les ions: Ag⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, et Fe²⁺ se déposent avant le zinc, par conséquent, la qualité du métal dépendra de l'élimination plus ou moins parfaite de ces impuretés.

Rendement faradique:

Le rendement faradique se traduit par le rapport entre la masse déposée et la masse théorique, qui dépend essentiellement du dégagement d'hydrogène qui a lieu à la cathode, ce dégagement d'hydrogène notamment de la teneur en zinc de l'électrolyse, de l'acidité et de la présence d'impuretés. [14]



Figure III -12: atelier d'électrolyse d'ALZINC [14]

g- Refonte :

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

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



Figure III-13: Atelier de refonte et stockage du zinc en lingot d'ALZINC [1]

Il est constitué des ateliers suivants:

- Atelier refonte du zinc.
- Atelier alliage du zinc.
- Atelier poudre de zinc.
- Atelier broyage des crasses.

Chapitre.4

Procédés d'extraction du zinc dans les résidus de lixiviation

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. Ces résidus peuvent contenir du zinc sous formes insolubles dans la solution aqueuse d'acide sulfurique utilisée lors des opérations hydrométallurgiques et leur présence a longtemps été un obstacle à ces opérations et qui se forment lorsque le concentré minéral 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 :



Plus la concentration en fer du minéral 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 lesquels des métaux qui accompagnent le fer dans les concentrés .

Dans les résidus hydrométallurgiques, 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 sont souvent difficile pour extraire le zinc en solution par le procédé de double lixiviation. Il sera nécessaire de compléter l'extraction humide par un autre procédé tels que les procédés Jarosite, goethite ou hématite qui consiste à former un complexe de fer facilement filtrable. [11]

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.

Nous présenterons dans ce chapitre le procédé de la double lixiviation, en évoquant les paramètres technologiques et les difficultés d'extraction du zinc à partir d'un concentré riche en fer. Nous décrirons les procédés complémentaires à la double lixiviation et nous terminerons ce chapitre par une conclusion.

IV.1. Procédé par double lixiviation:

La double lixiviation (neutre et acide) a pour but d'extraire un élément chimique de la phase solide (calcine) à la phase liquide (solution d'attaque). Elle fait intervenir des phénomènes physiques et chimiques de transformation et des phénomènes de transfert énergétiques.

1°) Paramètres

La granulométrie du solide, ayant une influence directe sur la surface d'échange, joue un rôle essentiel dans la cinétique de la mise en contact en solution des phases solides et liquides. Le degré de fractionnement (Broyage) des grains solides de la calcine est un paramètre important.

La mise en solution, est la transformation de l'oxyde de zinc par action de l'acide sulfurique dilué. La vitesse de cette réaction dépend d'une façon générale de la concentration de ce réactif, de la grosseur des grains et de la température de grillage. [11]

Tableau IV.1 : Granulométrie de ZnO (80 à 82 % de la calcine ont une granulométrie entre 45 µ et 80 µ)

φ Des grains	< 0,04mm	>0,045mm	>0,080 mm	> 0,25 mm	>0,65 mm
ZnO %	18	80 – 82	18 - 20	0,16	0,08

➤ Φ diamètre du grain

Tableau IV.2 : Composition Chimique du ZnO (Calcine):

Zn%	Fe%	Cu%	Cd%	Ca %	Co %	Ni %	Pb%	SiO ₂ %	S(SO ₄) %
60	< 6	0,3	0,3	0,5	0,005	0,005	< 3	1,5	2,4

S(S ⁻) %	F %	G e%	M g%	N a%	K %	Cl ⁻ %	As %	Ba%	Ti %
≤ 0,4	0,01	0,001	0,25	0,02	0,08	0,01	0,02	1	0,003

2°) Procédé de la double lixiviation

Le procédé consiste en une lixiviation neutre qui a pour but de mettre au maximum le zinc en solution tout en essayant d'éviter la dissolution des impuretés en opérant à un pH 5,2 ; ce qui permet d'éliminer une grande partie des impuretés par Oxydation du fer ferreux en fer ferrique et l'élimination des solides par décantation. Elle est effectuée en présence d'un excès de grillé, suivie d'une lixiviation acide permettant de compléter la mise en solution du zinc, ce qui entraîne une importante recirculation d'impuretés (notamment fer et Cu) depuis la lixiviation acide vers le circuit de la lixiviation neutre. L'Opération s'effectue en continu et comporte trois étapes :

- ✚ Mise en solution préliminaire
- ✚ Lixiviation neutre
- ✚ Lixiviation acide. [14]

a) Mise en solution préliminaire :

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

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

- . 20 à 25% de ZnO transformé en ZnSO₄.
- . 50 à 100 mg/l maximum de cuivre.
- . 200 à 250 g/l de solides. [11]

a.1) Solution cuve de mélange:

La cuve de mélange reçoit l'acide de tête, l'overflow acide, le filtrat des filtres- rotatifs et bien sur un additif 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.

N.B. L'addition du retour- cellules est fonction du contrôle du cuivre dans la cuve de pulpage.

a.2) Acide de tête (cuve de préparation) :

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

a.3) Cuve de manganèse :

C'est un mélange de la solution récupérée après le dragage à vide des cellules d'électrolyse et de la purge des bacs de lavage anodes, auquel on additionne du bioxyde de manganèse (**MnO₂**), du sulfate de Fer et du retour cellule selon la réaction :



a.4) Broyeur:

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

La présence du cuivre est néfaste, car ce dernier attaque non seulement les boulets en fer, mais risque de s'infiltrer et attaquer le blindage du tambour.

Il est nécessaire dans ce cas de faire régulièrement l'analyse du Cu et de déterminer le filtrat de la solution sortie broyeur.

Le filtrat sorti broyeur est normalement légèrement inférieur à celui de l'entrée.

NB : On contrôle l'ampérage du moteur d'entraînement du broyeur. Normalement il est égal à 135A, s'il diminue, il faut ajouter les boulets.

(La consommation est fonction de la teneur en cuivre)

- Le broyeur a un diamètre intérieur de 2 m et une longueur de 3 m

Sa vitesse de rotation est de 23,2 tours / minute. Il est entraîné par un moteur électrique de 132 KW à 1000 t/mn par l'intermédiaire d'un réducteur de vitesse et accouplement hydraulique ; les paliers sont refroidis par eau.

a.5) Hydrocyclone :

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

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

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

A un très faible débit, on risque de boucher la sortie inférieure et par conséquent renvoyer toutes les grosses particules dans les cuves de la lixiviation neutre. Dans ce dernier cas, on aura une lixiviation imparfaite, donc une perte en zinc, sous forme d'oxyde de zinc non transformé en $ZnSO_4$ et on aura le risque de bloquer les cuves ainsi que les décanteurs. [11]

b) Lixiviation neutre:

Le ZnO est soluble dans H_2SO_4 dilué suivant la réaction



La mise en solution proprement dite se fait en continu dans 4 cuves de 25m³ chacune, par addition de retour – cellules, dont le débit est réglé par deux pH mètre placés entre la 1^{ère} et la 2^{ème} cuve, et la 2^{ème} et la 3^{ème} cuve.

Le pouvoir dissolvant de la solution diminue en même temps que le concentré (grillé) s'épuise.

L'injection d'air sous une pression de 1.2 à 1.5 kg/cm² détermine un mouvement ascendant à la pulpe et oxyde le fer ferreux en fer ferrique.

Ce dernier précipite sous forme d'hydroxyde $Fe(OH)_3$ entraînant avec lui **As, Ge, Sb, Sn...**

La présence d'un peu de sulfate dans le minerai n'est pas nuisible, au contraire, elle compense les pertes dans les circuits :

Aux évaporateurs (Aéro-réfrigérants) sous forme de $CaSO_4$ et dans les résidus sous forme de $PbSO_4$ et $ZnSO_4$.

Dans le cas d'un grillage imparfait, il y a risque d'avoir une certaine quantité de ZnS dans le grillé. ZnS étant un puissant réducteur, va gêner l'oxydation du Fe^{++} en Fe^{+++} malgré l'injection d'air. Dans cette situation il faudrait du MnO_2 au niveau de la cuve de mélange et $KMnO_4$ au niveau des cuves de lixiviation.

Les Composés tels les ferrites de zinc ($Fe_2O_3 - ZnO$) et certains silicates sont par contre insolubles dans l'acide dilué et diminuent le rendement d'extraction du zinc.

A la sortie de la 4ème cuve on ajoute un flocculant (Magnafloc R155), dont le but essentiel est d'agglomérer les particules solides et permettre ainsi une meilleure décantation. Le R155 est solubilisé dans de l'eau chaude à raison de 0.5 g/l et ajouté à une fréquence de 4 à 6 mg/l de solution à décanter. [15]

b.1) Comportement des impuretés à la lixiviation neutre:

La blende grillée contient du fer, cuivre, cadmium, cobalt, nickel, germanium, arsenic, plomb,... comme principales impuretés. Celles-ci se comportent de la manière suivante :

Fer : Le fer contenu dans la blende grillée étant pratiquement insoluble dans les conditions de lixiviation (fer sous forme de ferrites ou de Fe_2O_3). Par contre lui est nécessaire d'ajouter du fer ferreux qui se transformera en fer ferrique pour maintenir la teneur en Mn de l'électrolyte. Cette solution provient de l'électrolyse où le sulfate de fer est oxydé par le MnO_2 suivant la réaction :



En neutralisant l'acide d'attaque par la blende grillée, le fer s'hydrolyse et précipite quasi complètement en entraînant les autres précipités par absorption ou formation de sels basiques.



La transformation du fer ferreux (Fe^{2+}) en fer ferrique (Fe^{3+}) est activée par l'injection d'air dans les cuves de lixiviation.

La précipitation de 20g de fer entraîne environ 1g d'impuretés.

Cuivre: Principalement sous forme de CuO , le cuivre précipite en partie sous forme d'hydroxyde alors que l'excédent reste en solution. Les précipités sont entraînés par $\text{Fe}(\text{OH})_3$; (40% restent solubles).

Cadmium et Nickel: Le cadmium et le nickel passent en solution. Leur précipitation sous forme d'hydroxyde n'a lieu que pour des pH respectivement supérieurs à 8 et 7.

Cobalt: Les sels trivalents de cobalt sont très instables et se transforment en CoSO_4 . Le cobalt passe en solution.

Germanium: La lixiviation ne fait précipiter qu'une partie du germanium sous forme d'hydroxyde.

Arsenic: As_2O_3 se transforme en H_3AsO_4 ou arséniate insolubles qui précipitent en grande partie avec le fer. L'élimination est plus complète que pour le germanium. L'arsenic constitue un témoin pour le contrôle des opérations de lixiviation et de décantation neutre.

Antimoine: L'antimoine est bien éliminé sous forme de $\text{Sb}(\text{OH})_5$; Antimoniates insolubles.

Manganèse: Le manganèse n'est pas éliminé et restera en solution.

Sélénium et Tellure: Très nocifs à l'électrolyse, ils précipitent sous forme d'hydroxydes et seront entraînés par $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Silice: SiO_2 est insoluble et une partie des silicates Précipitent sous forme de silice colloïdale et est entraînée par $\text{Fe}(\text{OH})_3$.



Plomb: Les sels trivalents et pentavalents sont réduits en sels bivalents Pb^{++} (PbSO_4) qui sont insolubles et entraînés avec l'hydroxyde de fer.

Calcium: le calcium se retrouve en grande partie insoluble sous forme de gypse. Cependant sa solubilité n'est pas négligeable et les solutions sont sursaturées en sulfate de calcium. C'est la cause de nombreuses cristallisations gênantes au cours de la fabrication. [11]

b.2) Décanteur neutre:

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

Les décanteurs sont dimensionnés pour une teneur en fer limite de **6%** et pour un débit utile de **50 m³/h**

En effet la quantité de boue est proportionnelle à la teneur en Fer. Pour une teneur en fer importante il ya formation de ferrites de zinc insoluble ce qui entraînerait non seulement des pertes en zinc mais un dépôt important en boue dans les décanteurs ; l'overflow neutre deviendrait moins claire et contiendrait des particules solides qui poseraient à la purification des problèmes de filtrabilité (Fer se réduit).

Chaque décanteur est muni d'un racleur qui oriente les boues vers l'orifice d'évacuation.

La présence de beaucoup de boues empêche le racleur de tourner librement. Cette résistance se traduit en couple. Une pression de **1 à 2 kg/cm²** est tolérée sur la butée de mesure du couple.

Un système de relevage du racleur permet de dégager du bras les boues qui se sont déposées, pour mieux les évacuer.

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

L'underflow est envoyé à la lixiviation acide où les boues encore riches en zinc sont attaquées en milieu plus acide. [11]

c) Lixiviation acide:

- L'underflow- neutre est retraité dans 04 autres cuves de 25m³ chacune en milieu plus acide pour solubiliser l'excès de ZnO de la lixiviation neutre et récupérer le ZnSO₄ entraîné.

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

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

- A la décharge acide le pH est de 2,5 à 2,75, il y a 0,2 à 0,4 g/l d'acide (H₂SO₄).

NB : 0,4 g/l d'acidité constitue une limite supérieure pour la décantation et la filtration

- On y met le maximum de cuivre en solution et on récupère par la même occasion le cadmium. (En effet le cuivre en lixiviation neutre est soit mal attaqué, soit précipité du fait que les pH avoisinent la limite de précipitation des sulfates basiques du cuivre. Ph >4

Deux pH mètre placés entre la 1^{ère} et la 2^{ème} cuve et la 2^{ème} et la 3^{ème} cuve régulent le débit de retour- cellules et maintiennent les pH. L'excès d'acide à la lixiviation acide va retransformer partiellement le Fe(OH)₃ en Fe₂(SO₄)₃ qui repasse en tête de lixiviation neutre où il est le plus utile. [14]

c.1) Comportement des impuretés à la lixiviation acide:

Fer: Fe(OH)₃ va se transformer partiellement en Fe₂(SO₄)₃ qui repasse en tête de lixiviation neutre où il est le plus utile.

Cuivre: Le cuivre sera remis partiellement en solution sous forme de CuSO₄.

Plomb: Le plomb restera insoluble.

Arsenic: Les arsénates peuvent être relativement solubles en solution acide et passer partiellement en solution.

Calcium : le CaSO₄ (gypse) reste néanmoins en solution sursaturée.

c.2) Décanteur acide et filtration:

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 via la cuve de mélange.

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

La fréquence de marche de ces pompes est réglable en fonction de la pression dans les décanteurs.

Elle est aussi fonction de la capacité de filtrabilité du filtre-rotatif. [11]

Filtration:

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

C'est par des cycles courts que le filtre-rotatif permet de réaliser des filtrations en continu.

Le distributeur est compartimenté dans sa partie fixe en plusieurs zones, chacune d'elle recueillant les différents liquides (solutions-mères, solutions de lavage et d'essorage) provenant des tuyauteries d'aspiration des cellules, au fur et à mesure de leur passage lors de la rotation du tambour.

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

Le gâteau essoré est décollé de la toile par soufflage d'air au droit du grattoir.

- **Cette opération s'effectue en continu, en plusieurs temps très courts :**

- 1°) Filtration correspondant à la partie immergée du tambour.
- 2°) Lavage du gâteau formé dans la zone précédente.
- 3°) Essorage du gâteau.
- 4°) Soufflage et décollage du gâteau (déchargement).
- 5°) **Zone neutre.** [11]

c.3) Résidus minerais:

Le gâteau contenant le fer et **18 à 21%** de zinc est envoyé à la décharge. [14]



Figure IV -1: photo de filtre rotatif "ALZINC" [14]

IV.2. Procédés de Traitement des résidus lixiviation

IV.2.1. 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 de la poussière de coke dans un four tournant fonctionnant en continu, dans lequel le gaz et la matière solide 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. [6]

IV.2.2. Procédés humides:

Le zinc a été récupéré des concentrés de sulfure par les itinéraires hydrométallurgiques 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 MeOFe_2O_3 , dans laquelle **Me** représentent n'importe lesquels des métaux qui accompagnent le fer dans les concentrés. [8]

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

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

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



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

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

- **ZnS** insoluble.
- **Zn (ZnO)** soluble dans 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. [11]

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: $\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_4\text{M}_2$ ou M est un ion alcalin Na^+ , K^+ , N^+ mais peut être également H_3O^+ ou bien $\text{Ag}^+/\text{Pb}^{++}$, etc. la forte concentration en SO_4^{2-} de la solution favorise cette précipitation qui, améliorée par une température élevée, est d'autant plus complète que l'on passe de Na à K et NH_4 . Il faudra plus limiter l'acidité par une addition de calcine au cours de la précipitation qui correspond à la réaction:



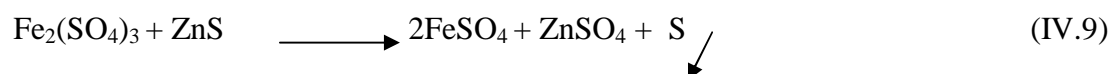
L'ion M généralement adopté est l'ammonium. La température est de l'ordre de 90°C. Cette précipitation entraîne une diminution de la teneur en sulfate, qu'il faudra compenser par un apport d'acide sulfurique. Elle est le plus souvent pratiquée en deux étapes à contre-courant, la première terminée à 10 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 en 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. [8]

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 sortie des attaques à une acidité de 40 g/L, elle est préalablement neutralisée à la calcine, le résidu solide étant, après séparation, recyclé aux attaques. Compte tenu de la faible acidité lors de la précipitation de la goethite, et afin d'éviter les pertes de zinc par excès de calcine, certaines installations ont été équipées de moyens assez sophistiqués pour le contrôle du pH. De plus, pour être dans le domaine de stabilité de la goethite, il faut que lors de la précipitation la concentration en Fe^{3+} soit faible, d'où deux méthodes:

a) Apport de la solution contenant Fe^{3+} en continu à la vitesse ou ce fer est précipité : c'est le procédé Electrolytic Zinc company of Australia Ltd.

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



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



Les agitateurs sont des turbines, pour assurer une bonne émulsion de l'oxygène. Des éléments en solution tels que le cuivre favorisent l'oxydation. Notons que la réduction préalable de 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. [8]

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. [8]



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 :



IV.3. Choix du procédé de traitement des résidus lixiviation

Dans les deux cas des procédés thermiques, le prix de revient de ces procédés thermiques a 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. [8]

Le graphe de l'union minière "Engineering" obtenu par ANACONDA, montre que le rendement en zinc est fonction de la teneur en fer de la blende et évolue selon le procédé utilisé, en tenant compte que l'usine ANACONDA utilise le même procédé lixiviation qu'ALZINC. [11]

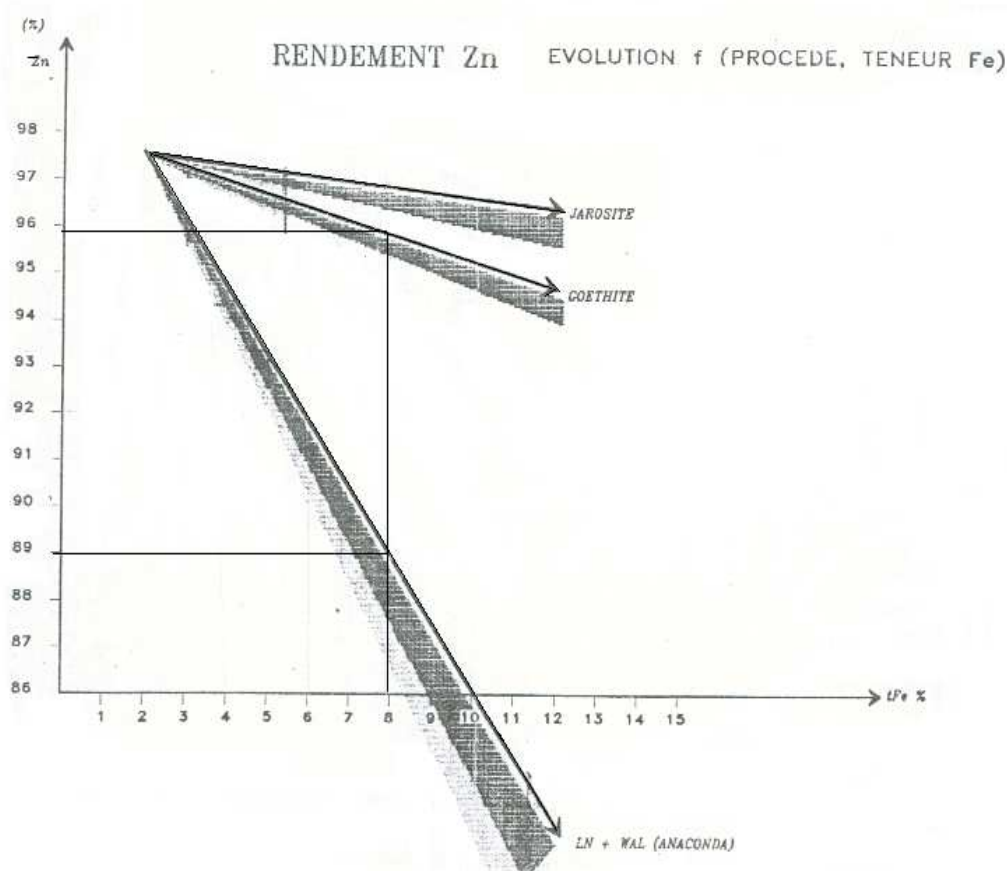


Figure IV-2 : le rendement en zinc en fonction de la teneur en fer obtenu par ANACONDA [11]

Partie expérimentale

Chapitre.5

Essais et Résultats

Introduction:

Le résidu solide peut contenir, si le concentré de départ est riche en fer, une part importante du zinc initialement présent dans le concentré. 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 relavage à l'eau à température ambiante et à température 60°C pour éviter la redissolution des impuretés.

V.1. Essais de laboratoire :

Ces essais ont été effectués au laboratoire central d'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 effectuées par ALZINC ont montré des teneurs en zinc se trouvant dans les résidus de lixiviation sous forme de 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 concentré.

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

Périodes	Charge				Résidu			
	Zn %	Fe %	S(SO ₄ ²⁻) %	S(S ⁻) %	Zn(tot) %	Zn(H ₂ O) %	Zn(H ₂ S O ₄) %	Fe %
1	67.26	2.55	2.65	0.35	16.56	5.24	11.24	14.50
2	63.89	4.16	2.75	0.40	17.14	4.42	7.99	17.60
3	62.89	5.50	2.90	0.32	18.37	5.51	11.16	22.90
4	60.49	8.15	2.35	0.21	20.86	5.51	12.6	24.50
5	61.05	9.14	2.45	0.16	23.28	9.54	15.3	26.65

Tableau V.2 : Composition chimique de la blende d'après ALZINC

<u>Teneur en %</u>	<u>Blende Pérou</u>	<u>Blende Algérie Chabat el Hamra</u>
Zn	55.77	53.48
Cd	0.104	0.10
Ag	0.0055	0.0004
Fe	7.43	7.42
Pb	1.13	1.01
Cu	0.51	0.033
S	32.3	.33.99
SiO 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 V.3 : Composition chimique du résidu de lixiviation d'après ALZINC

<u>Teneur en %</u>	<u>Periode 1</u>	<u>Periode 2</u>
Zn	18.91	19.62
Zn(H ₂ SO ₄)	10.75	10.41
Zn(H ₂ O)	4.62	4.24
Cd	0.12	0.10
Ag(g/T)	340	300
Fe	28.00	28.05
Pb	3.79	4.74
Cu	0.83	1.02
S(SO ₄ ²⁻)	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

V.2. Méthodes d'extraction du zinc des résidus de 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 et d'extraire le zinc.



Figure V-1: schéma explicatif des essais

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

Le matériel de laboratoire que nous avons utilisé est : Plaques chauffantes, pH mètre, papier pH, Thermomètre, Balance analytique, Agitateurs rotatif et verrerie de laboratoire.

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

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

Zn%	Zn(H ₂ O)%	Zn(H ₂ SO ₄)%	Fe%	Cd%	Cu%	Pb%	Al%	Ca%	As%	H ₂ O%
20.70	6.04	11.6	27.99	0.10	0.70	4.48	/	0.78	0.05	41.24

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

Zn(g/l)	Cd(mg/l)	Cu(mg/l)	Fe(mg/l)	Pb(mg/l)	Mn(g/l)	Mg(g)	H ⁺ (g/l)
53.09	0.90	0.38	8.22	1.50	1.69	4	158

V.2.1. 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 (158g/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.

b) *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'attaque on utilise un pH mètre, cet appareil a été soigneusement étalonné et nettoyé avant chaque mesure.



Figure V-2 : photo du pH mètre

c) *Mode opératoire*

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

- Prendre 400 ml de la solution d'attaque préparée et 83 ml de l'eau distillée, introduire dans un bûcher de 1000ml
- Laisser sur plaque chauffante pendant 5 minutes puis on ajoute 200 g de résidu petit à petit tout en agitant
- Contrôler la température, en essayant de la stabiliser, ainsi que le degré d'agitation.
- Après l'heure fixée (90 ou 120minutes) pour la réaction on passe à la filtration, le filtre est lavé 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.

d) Résultats

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

Tableau V.6: teneur en zinc dans l'extraction humide du zinc a pH 0
(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)		100.12	121	132	151.39	161	175.35
Teneur en zinc dans le résidu (%)	Zn (total)	15.20	15.10	14.92	14.66	13.33	12.89
	Zn(H ₂ SO ₄)	4.72	4.53	4.62	3.92	3.83	3.68
	Zn(H ₂ O)	2.20	2.18	2.00	1.94	1.93	1.89

Tableau V.7: 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)		53.49	57.85	66.56	73.30	92.71	97.07
Teneur en zinc dans le résidu (%)	Zn (total)	17.50	17.10	17.00	16.80	16.10	15.89
	Zn(H ₂ SO ₄)	6.33	4.72	5.92	4.92	5.83	4.33
	Zn(H ₂ O)	2.52	2.39	2.30	2.02	1.94	1.84

Tableau V.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)		33.68	37.64	38.04	40.81	45.00	49.00
Teneur en zinc dans le résidu (%)	Zn (total)	18.66	17.66	18.50	17.33	18.00	17.16
	Zn(H ₂ SO ₄)	8.85	7.75	6.75	6.58	6.17	5.99
	Zn(H ₂ O)	2.749	2.166	2.56	2.29	2.35	2.187

Tableau V.9: 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)		32.60	34.93	33.38	37.26	38.50	40.00
Teneur en zinc dans le résidu (%)	Zn (total)	19.33	19.17	19.00	18.93	18.83	17.66
	Zn(H ₂ SO ₄)	11.92	11.52	11.43	11.34	8.03	7.47
	Zn(H ₂ O)	6.92	5.36	5.73	5.69	4.53	4.47

Tableau V.10: teneur en mg/l des éléments présents dans le filtrat après l'extraction humide du zinc a pH 0
(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}	49972	50560	50882	51200	51650	51880
Fe ⁺⁺	5700	5750	5832.33	5968.08	5988.23	6012.14
Cu	1120	1187.33	1223	1610	1622	1652
Cd	357	368	370	388	410	435
Pb	9.54	9.90	9.98	10.00	10.01	10.02

Tableau V.11: teneur en % des éléments présents dans le résidu après l'extraction humide du zinc a pH 0
(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	27.87	27.80	27.79	27.77	27.69	27.67
Cu	0.60	0.55	0.50	0.51	0.48	0.45
Cd	0.10	0.099	0.10	0.096	0.089	0.087
Pb	4.16	4.20	4.08	3.66	3.08	3.00

Tableau V.12: teneur en mg/l des éléments présents 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}	7500	12730	14360	15980	14460	16550
Fe ⁺⁺	1648.07	2237.57	2299.08	2885.58	4662.68	5143.61
Cu	430	647	783	828	867	892
Cd	210	236	237	286	333	378
Pb	4.50	4.90	6.00	7.08	8.86	9.46

Tableau V.13: teneur en % des éléments présents 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	29.56	28.10	29.45	28.00	29.11	27.88
Cu	0.65	0.62	0.58	0.52	0.53	0.52
Cd	0.10	0.095	0.089	0.086	0.085	0.083
Pb	6.16	5.20	3.98	3.74	3.06	3.00

Tableau V.14: teneur en mg/l des éléments présents 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}	1280	1390	1410	1470	1670	1700
Fe ⁺⁺	738.99	1002.92	791.76	1114.35	850.43	1431.06
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 V.15: teneur en % des éléments présents 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

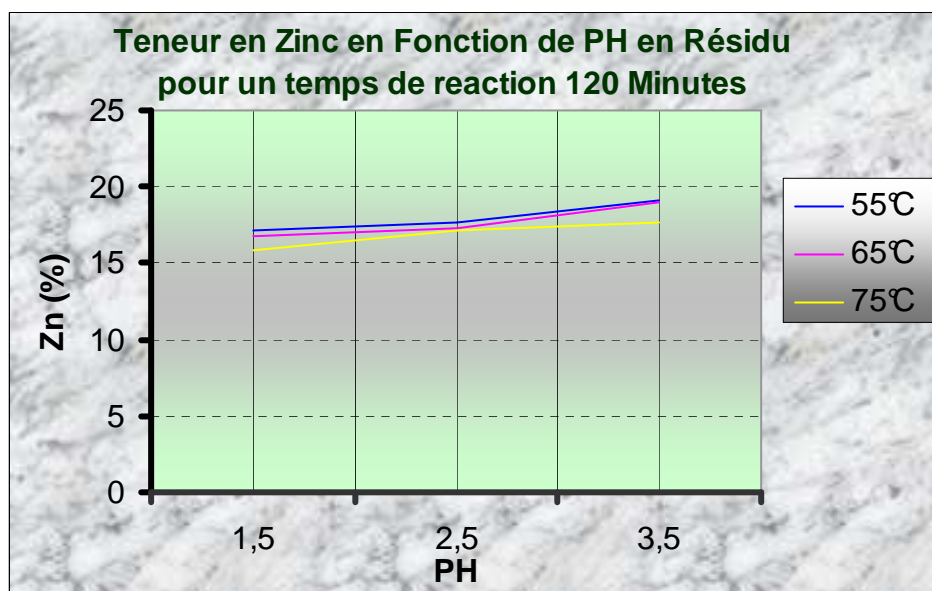
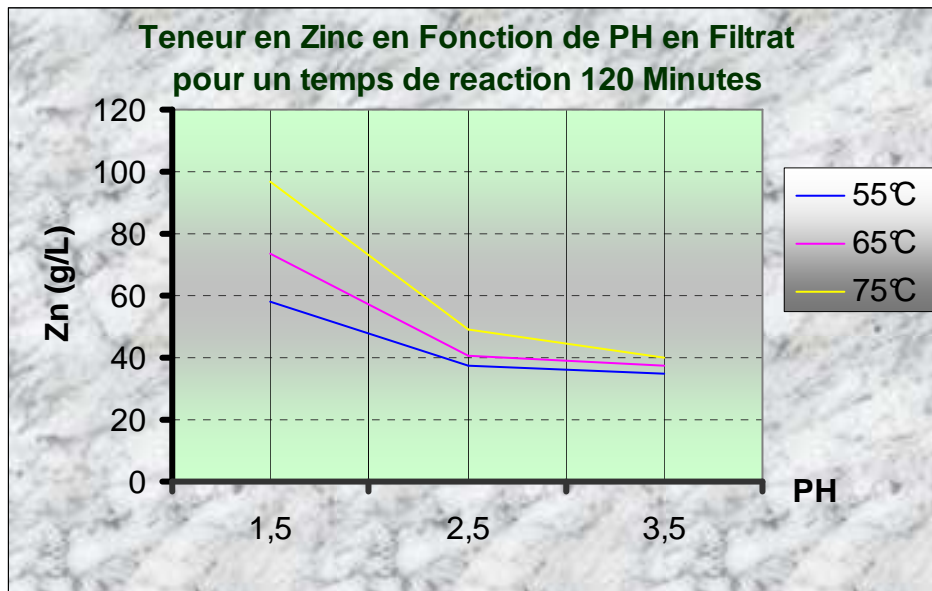
Tableau V.16: teneur en mg/l des éléments présents dans le filtrat après l'extraction humide du zinc a pH 3.5
(Prise d'essai du résidu solide lixiviation m=200 g)

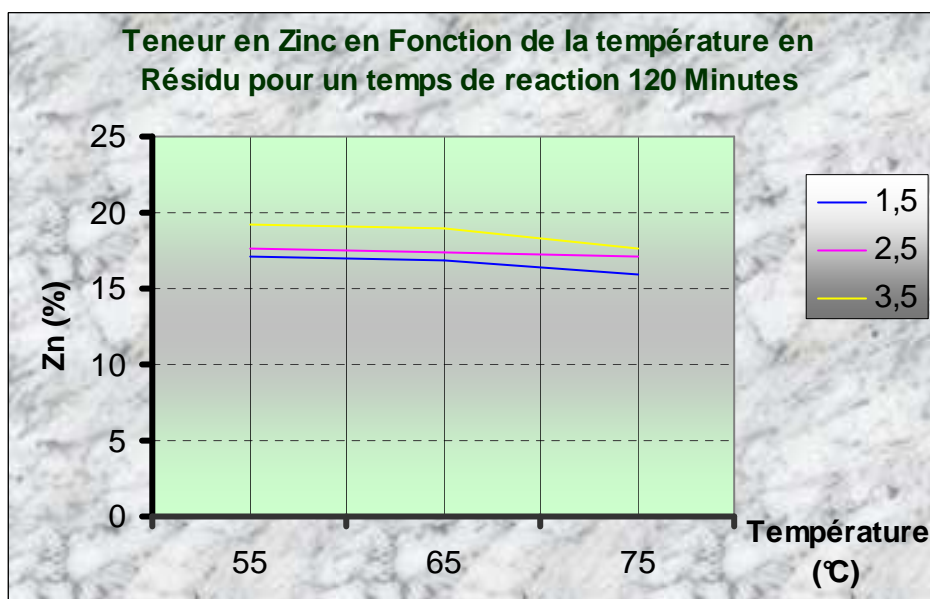
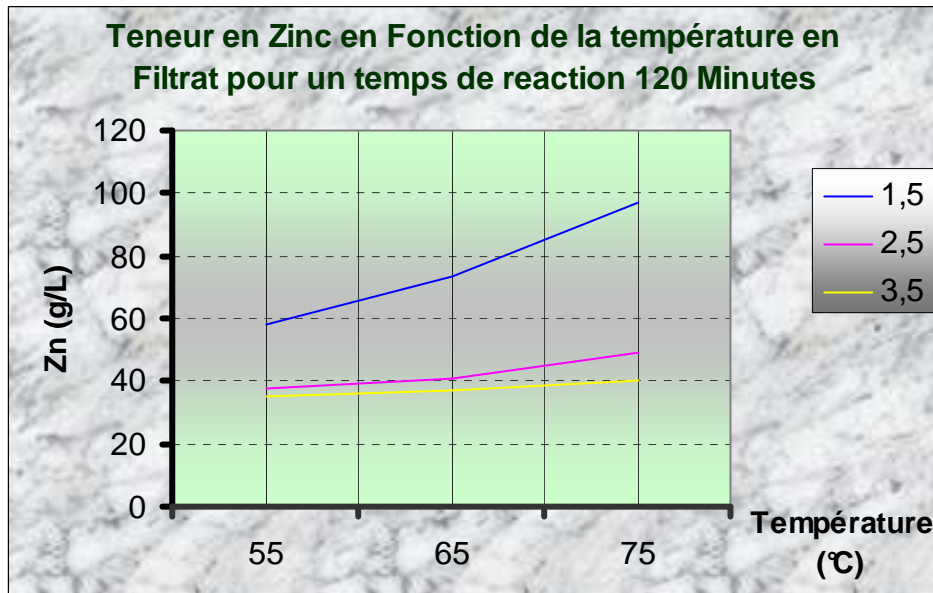
Temps (minutes)	90	120	90	120	90	120
Température (°C)	55	55	65	65	75	75
Fe ^{tot}	1060	1220	1260	1460	1360	1560
Fe ⁺⁺	120.8	124.33	122.668	176.59	314.08	338.35
Cu	81.00	87	101	184	202	253
Cd	147	148	215	251	310	320
Pb	2.54	2.84	5.38	5.62	6.94	7.62

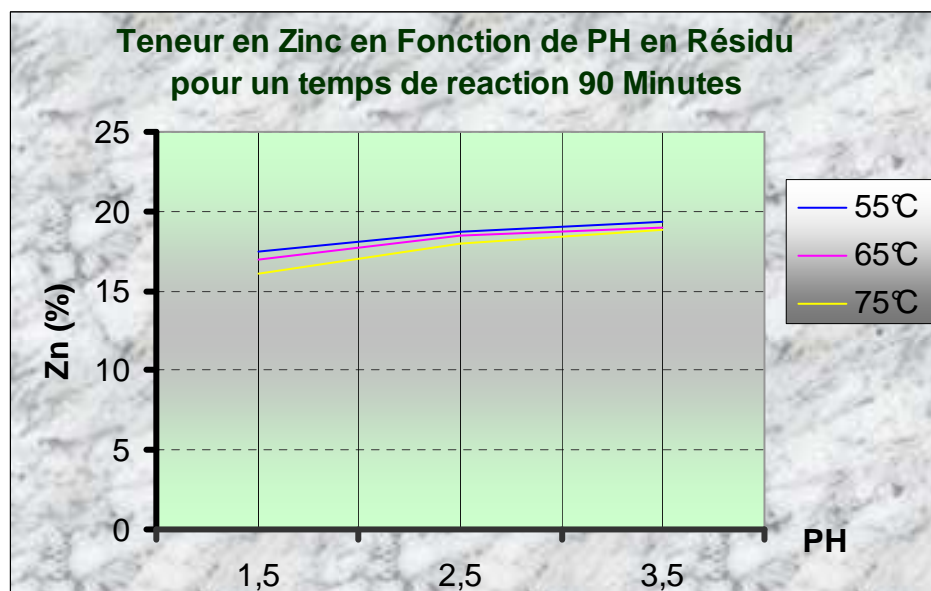
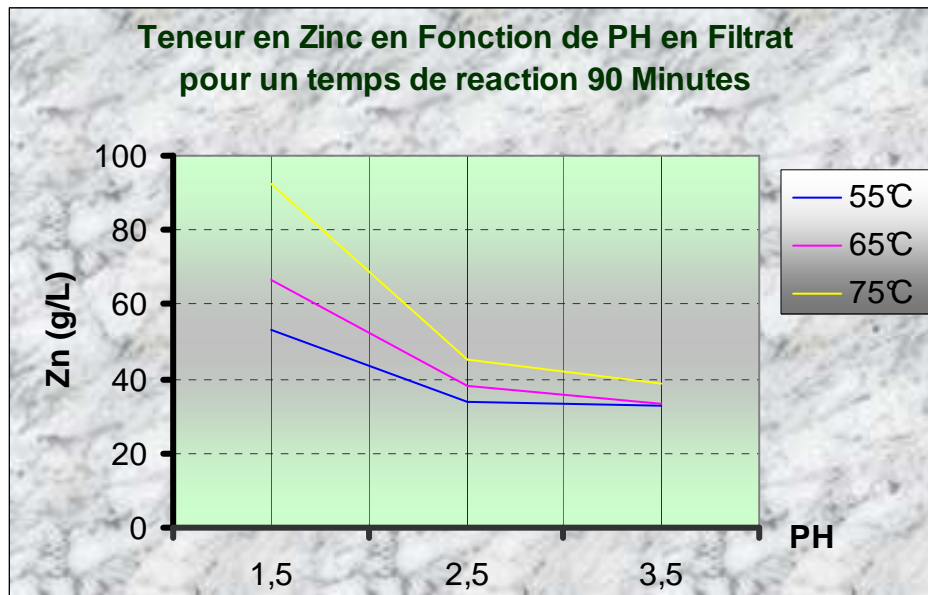
Tableau V.17 : teneur en % des éléments présents dans le résidu après l'extraction humide du zinc a pH 3.5
(Prise d'essai du résidu solide lixiviation m=200 g)

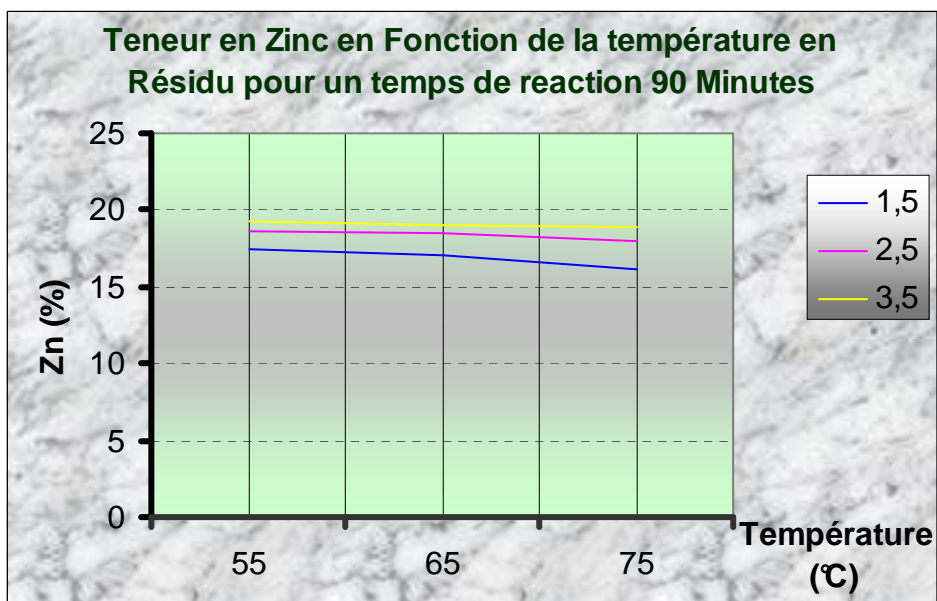
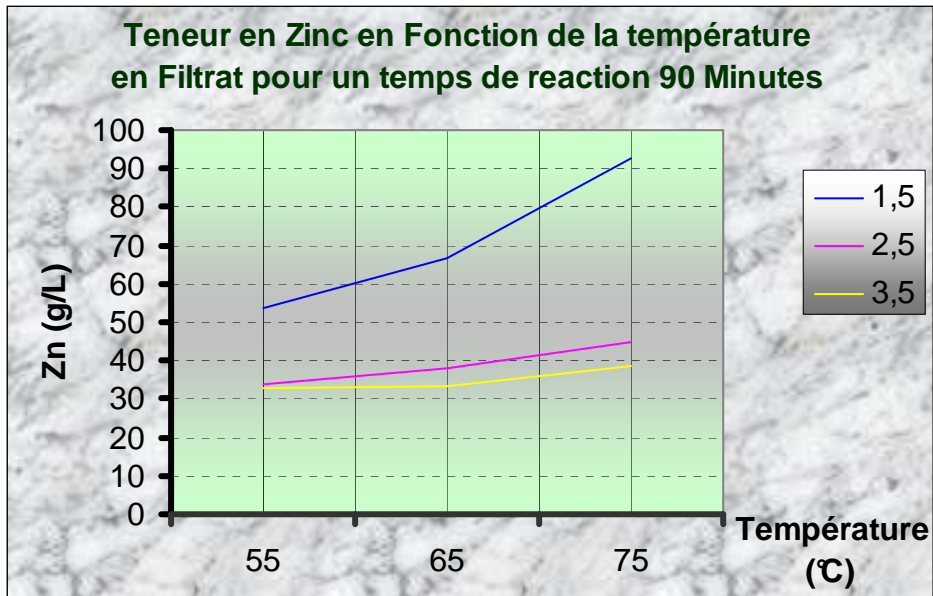
Temps (minutes)	90	120	90	120	90	120
Température (°C)	55	55	65	65	75	75
Fe	41.70	41.58	39.90	39.22	30.57	29.67
Cu	0.65	0.66	0.68	0.65	0.64	0.57
Cd	0.13	0.12	0.10	0.10	0.099	0.097
Pb	6.58	6.44	5.20	3.96	3.50	3.26

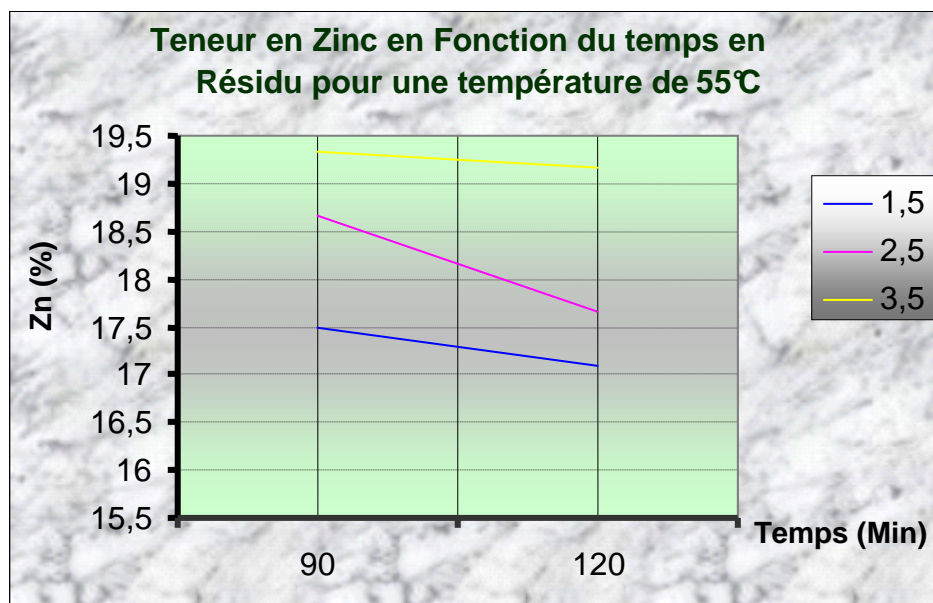
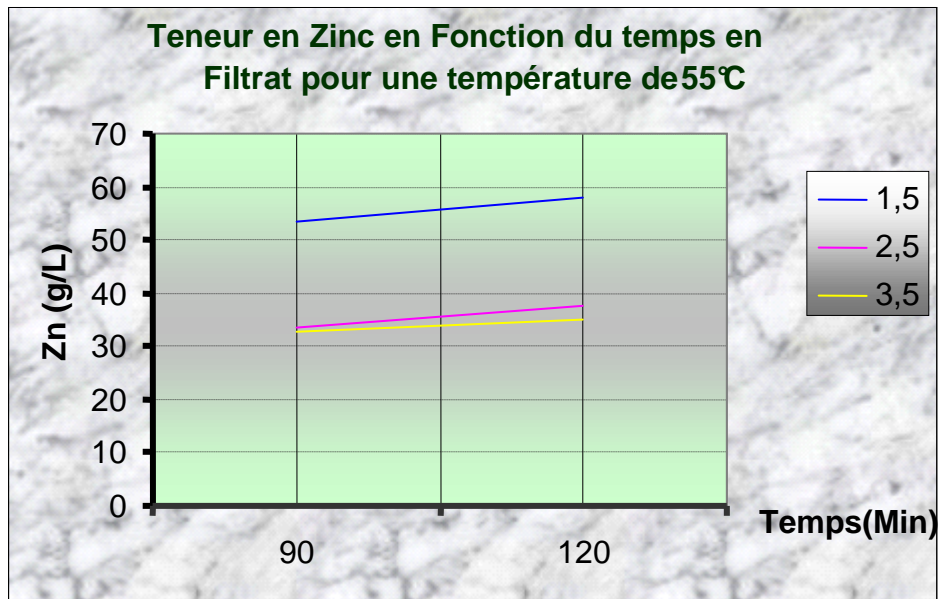
e) *Représentation graphique :*

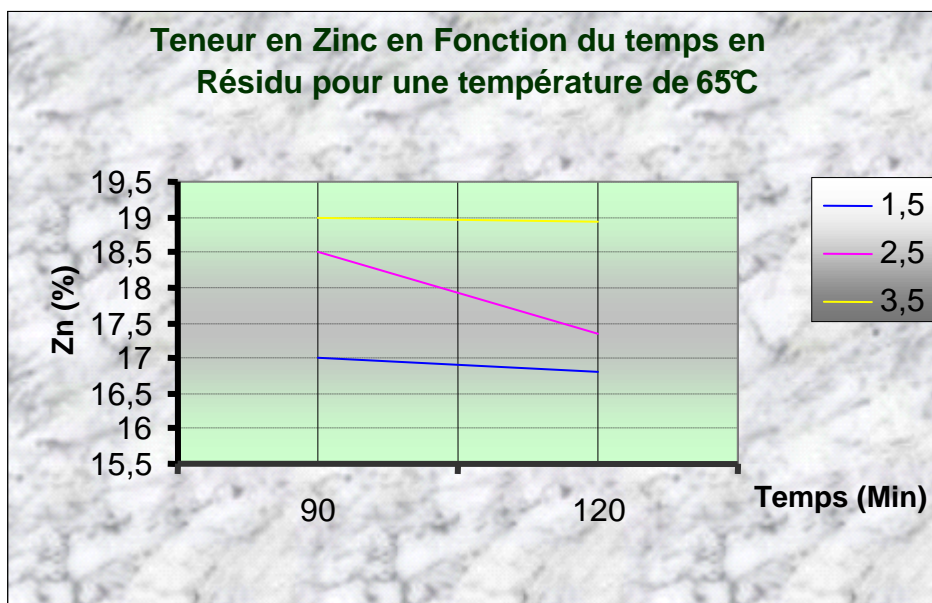
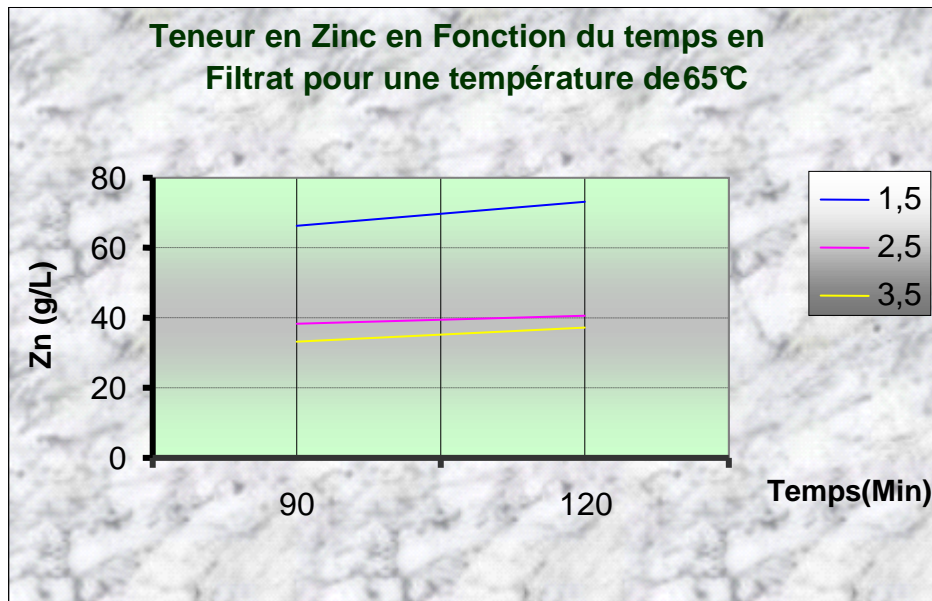


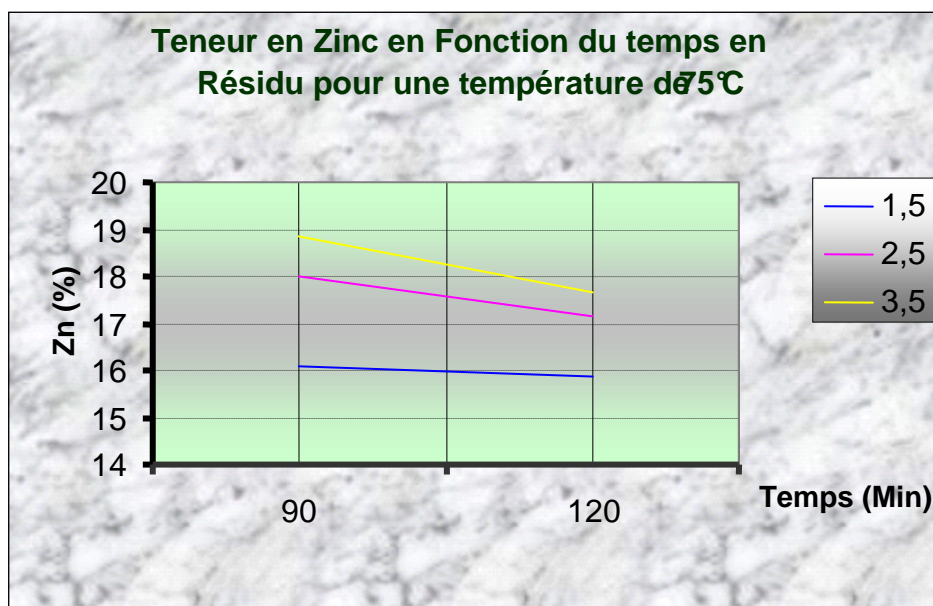
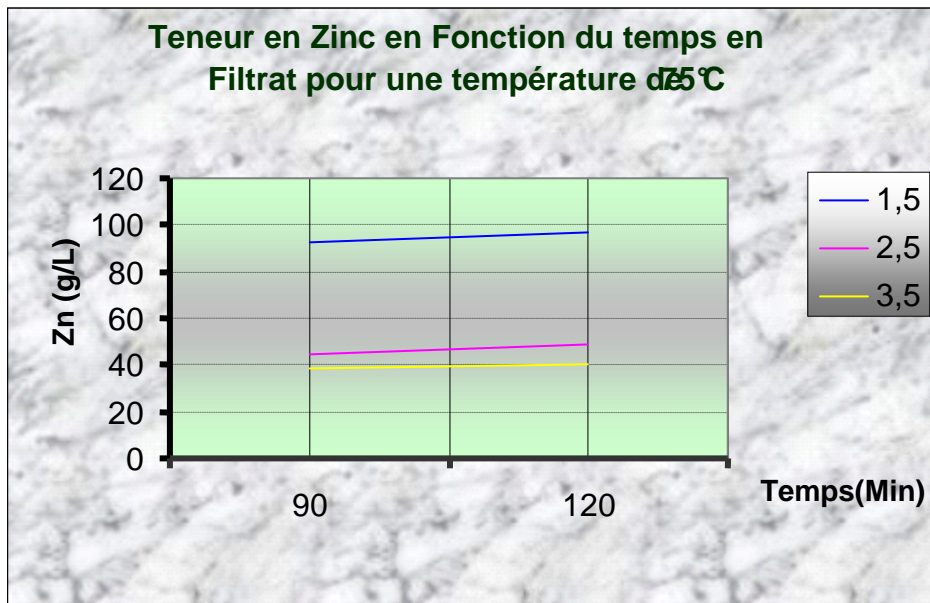












V.2.2. Méthode d'extraction par double lixiviation suivie d'une Jarosite

Deux méthodes d'extraction par JAROSITE peuvent être envisagées : méthode par Jarosite A qui se fait en deux étapes et méthode par Jarosite B où les réactions se font en une étape. Nous avons fait les essais en ne considérant que l'extraction par la méthode de la Jarosite B. (Les essais 1 et 2). L'essai 3 est relatif à la méthode par Jarosite A en considérant les mêmes additions que dans l'essai 1 avec une extraction en deux étapes. Les résultats obtenus des analyses de résidu et de filtrat sont rapportés dans les tableaux suivants :

Schéma simplifié de l'essai de jarosite B

Résidu+H₂SO₄ concentré+RC+
MnO₂+
MnSO₄+
ZnO+
NH₄OH

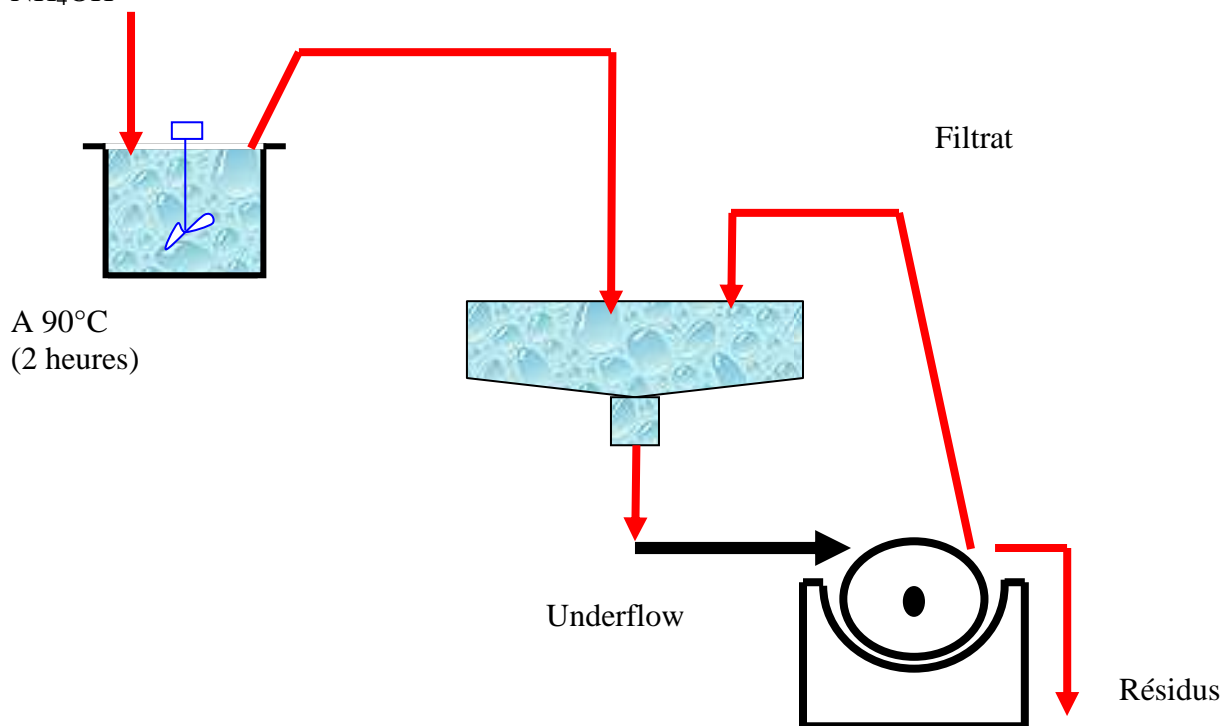


Figure V-3: schéma simplifié de l'essai jarosite B

Schéma simplifié de l'essai de jarosite A

Résidu + RC

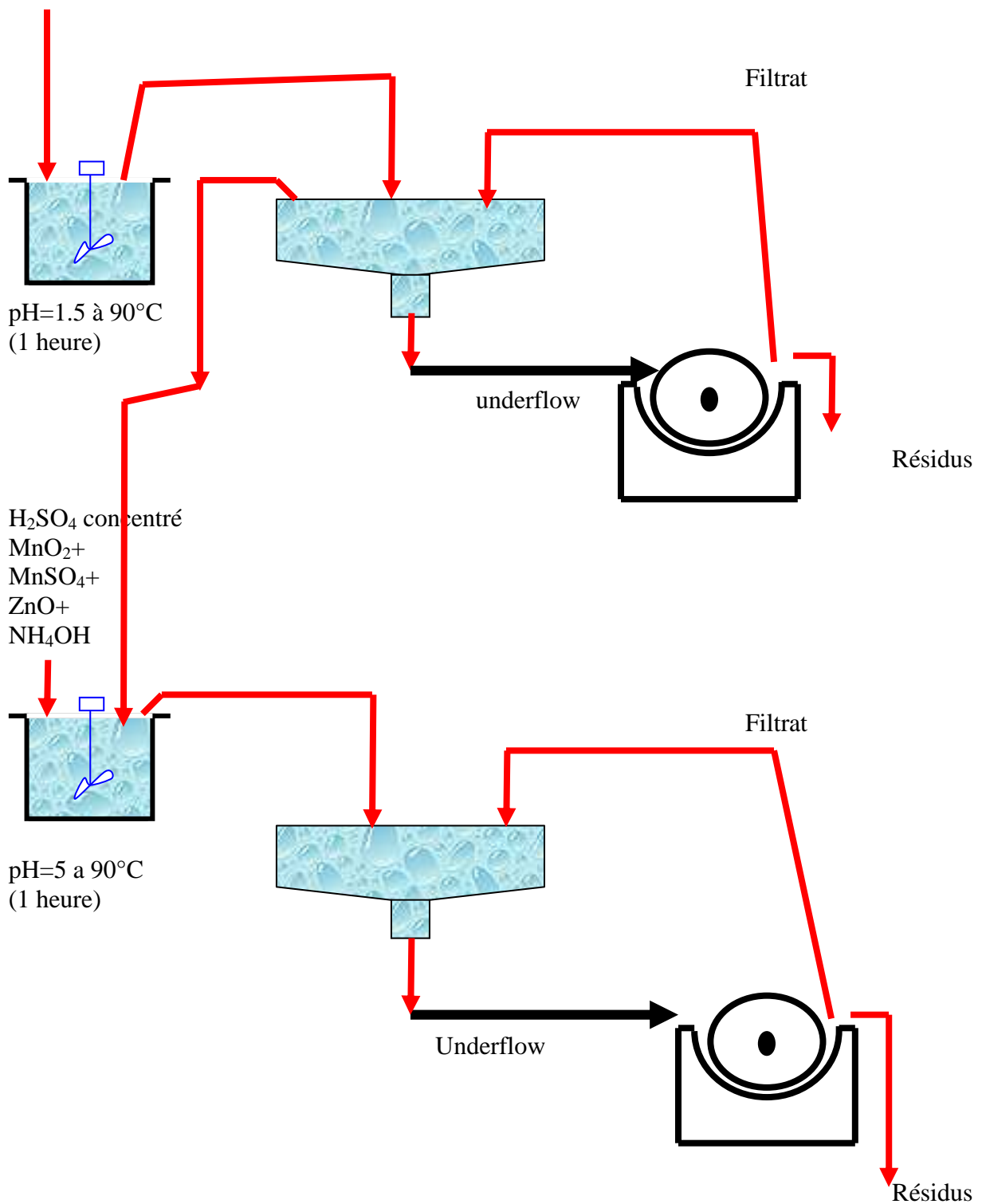


Figure V-4: schéma simplifié de l'essai jarosite A

Essai 1:

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

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

Mode opératoire:

dans un bécher de 1000 ml, on introduit 170ml d'une solution de retour cellules pur, 83 ml H₂O, 40ml de H₂SO₄ concentré, 50ml de MnSO₄, 5g de MnO₂, 20g de ZnO , 50 ml de NH₄OH avec un excès de H₂O

Et laisser agiter à l'aide d'un agitateur sur plaque chauffante. Après l'heure 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.

- Prendre 170 ml d'une solution de retour cellules pur 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
 - Puis on ajoute:
 - 40ml de H₂SO₄ concentré
 - 50ml de MnSO₄
 - 5g de MnO₂
 - 20g de ZnO
 - 50 ml de NH₄OH
 - Contrôler la température à 90°C, en essayant de la stabiliser, ainsi que le degré d'agitation.
 - Après l'heure fixée (120 minutes) pour la réaction on passe a la filtration, le filtre est lavé 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.

Tableau V.18: teneur en zinc dans l'extraction humide du zinc
Par procédé jarositeB
(Prise d'essai du résidu solide lixiviation m=200 g)

Temps (minutes)		120
Température (°C)		90
Teneur en zinc dans le filtrat (g/l)		143.50
Teneur en zinc dans le résidu (%)	Zn (total)	11.55
	Zn(H ₂ S O ₄)	6.11
	Zn(H ₂ O)	3.25

Tableau V.19: teneur en mg/l des éléments présents dans le filtrat après l'extraction humide du zinc par procédé jarosite B
(Prise d'essai du résidu solide lixiviation m=200 g)

Temps (minutes)	120
Température(°C)	90
Fe	6500
Cu	280
Cd	246
Pb	6.31

Tableau V.20: teneur en % des éléments présents dans le résidu après l'extraction humide du zinc par procédé jarositeB
(Prise d'essai du résidu solide lixiviation m=200 g)

Temps(minutes)	120
Température(°C)	90
Fe	26.15
Cu	0.47
Cd	3.34
Pb	5.10

Essai 2:

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

- 300 ml d'une solution de retour cellules pur
- 100ml de H₂SO₄ concentré
- 100ml de MnSO₄
- 10g de MnO₂
- 30g de ZnO
- 160 ml de NH₄OH

Mode opératoire:

dans un bécher de 1000 ml, on introduit 300ml d'une solution de retour cellules pur, 83 ml H₂O, 100ml de H₂SO₄ concentré, 100ml de MnSO₄, 10g de MnO₂, 30g de ZnO , 160ml de NH₄OH avec un excès de H₂O

Et laisser agiter à l'aide d'un agitateur sur plaque chauffante. Après l'heure 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.

- Prendre 300ml d'une solution de retour cellules pur 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
- Puis on ajoute:
 - 100ml de H₂SO₄ concentré
 - 100ml de MnSO₄
 - 10g de MnO₂
 - 30g de ZnO
 - 160ml de NH₄OH
- Contrôler la température a 90°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°C, Broyer le résidu sec à l'aide d'un broyeur à cylindres.

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

Tableau V.21: teneur en zinc dans l'extraction humide du zinc par procédé jarositeB
(Prise d'essai du résidu solide lixiviation m=200 g)

Temps (minutes)		120
Température (°C)		90
Teneur en zinc dans le filtrat (g/l)		263
Teneur en zinc dans le résidu (%)	Zn (total)	8.54
	Zn(H ₂ S O ₄)	5.65
	Zn(H ₂ O)	3.54

Tableau V.22: teneur en mg/l des éléments présents dans le filtrat après l'extraction humide du zinc par procédé jarositeB
(Prise d'essai du résidu solide lixiviation m=200 g)

Temps (minutes)	120
Température(°C)	90
Fe	2840
Cu	254
Cd	48.20
Pb	11.20

Tableau V.23: teneur en % des éléments présents dans le résidu après l'extraction humide du zinc par procédé jarositeB
(Prise d'essai du résidu solide lixiviation m=200 g)

Temps(minutes)	120
Température(° C)	90
Fe	55.42
Cu	0.73
Cd	0.23
Pb	3.15

Essai 3:

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

- 170ml d'une solution de retour cellules pur
- 40ml de H₂SO₄ concentré
- 50 ml de MnSO₄
- 5 g de MnO₂
- 20 g de ZnO
- 50 ml de NH₄OH

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 à 90°C, en essayant de la stabiliser, ainsi que le degré d'agitation.
- Après l'heure fixée (60 minutes) pour la réaction on passe à la filtration, le filtre est lavé 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.

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.

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

1^{ère} étape :

Tableau V.24: teneur en zinc dans l'extraction humide du zinc par procédé jarositeA
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)		181.45
Teneur en zinc dans le résidu (%)	Zn (total)	11.75
	Zn(H ₂ S O ₄)	7.82
	Zn(H ₂ O)	4.13

Tableau V.25: teneur en mg/l des éléments présents dans le filtrat après l'extraction humide du zinc par procédé jarositeA
1^{ère} étape (Prise d'essai du résidu solide lixiviation m=200 g)

Temps (minutes)	120
Température(°C)	90
Fe	2860
Cu	363
Cd	13.45
Pb	6.56

Tableau V.26 : teneur en % des éléments présents dans le résidu après l'extraction humide du zinc par procédé jarositeA (1^{ère} étape)
(Prise d'essai du résidu solide lixiviation m=200 g)

Temps(minutes)	120
Température(° C)	90
Fe	28.14

2^{ème} étape :

Tableau V.27: teneur en zinc dans l'extraction humide du zinc par procédé jarositeA (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)		104.85
Teneur en zinc dans le résidu (%)	Zn (total)	8.28
	Zn(H ₂ S O ₄)	5.65
	Zn(H ₂ O)	4.27

Tableau V.28: teneur en mg/l des éléments présents dans le filtrat après l'extraction humide du zinc par procédé jarositeA (2^{ème} étape)
(Prise d'essai du résidu solide lixiviation m=200 g)

Temps (minutes)	120
Température(°C)	90
Fe	2330
Cu	254
Cd	423
Pb	5.50

Tableau V.29: teneur en % des éléments présents dans le résidu après l'extraction humide du zinc par procédé jarositeA (2^{ème} étape)
(Prise d'essai du résidu solide lixiviation m=200 g)

Temps(minutes)	120
Température(° C)	90
Fe	48.95

Les résultats montrent que la teneur en zinc total est diminuée jusqu'à 11.55 % dans le résidu en opérant par la Jarosite B et de 8.54 % en augmentant les quantités des réactifs et une teneur de 8.28 % en opérant par la Jarosite A sans augmentation des réactifs.

V 2.3. 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 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

a) Mode opératoire:

On fait subir aux boues du filtre rotatif le traitement suivant:

- Temps de réaction 1 heure.
- Température ambiante, puis à 60°C
- Concentration 500 g de résidus humides par litre d'eau.
- Ajout de 2.5g de MnO₂ dans les deux derniers essais
- 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.

b) Résultats :

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

Essai 1 :

Tableau V.30: Traitement des résidus de lixiviation par relavage neutre à température ambiante

(Teneur des éléments présents dans les boues)

Désignation	Boues			
	Zn _{tot} %	ZnH ⁺ %	ZnH ₂ O%	Feg/l
U.F.A	24.12	18.17	12.48	20.76
B.F.R	21.07	11.34	7.22	25.97
B.F.R relavées a température ambiante	20.10	10.13	2.51	30.53

Tableau V.31: Traitement des résidus de lixiviation par relavage neutre à température ambiante

(Teneur des Eléments présents 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	PH
28.7	284	329	260	2.66	215	4.56

Essai 2 :

Tableau V.32 : Traitement des résidus de lixiviation par relavage neutre à température ambiante

(Teneur des éléments présents dans les boues)

Désignation	Boues			
	Zn _{tot} %	ZnH ⁺ %	ZnH ₂ O%	Feg/l
U.F.A	23.96	17.69	15.18	17.65
B.F.R	21.39	14.71	7.64	25.09
B.F.Rrelavées à température ambiante	20.10	11.34	3.12	28.39

Tableau V.33 : Traitement des résidus de lixiviation par relavage neutre à température ambiante

(Teneur des Eléments présents 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	PH
29.10	483	581	418	8.12	339	3.37

Essai 3:

Tableau V.34: Traitement des résidus de lixiviation par relavage neutre à température ambiante

(Teneur des éléments présents dans les boues)

Désignation	Boues			
	Zn _{tot} %	ZnH ⁺ %	ZnH ₂ O%	Feg/l
U.F.A	22.03	19.70	14.27	18.21
B.F.R	20.10	16.08	6.25	25.69
B.F.R relavées à température ambiante	19.30	13.51	3.80	27.75

Tableau V.35 : Traitement des résidus de lixiviation par relavage neutre à température ambiante

(Teneur des Eléments présents 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	PH
28.31	104	102	238	3.36	76.90	4.21

Essai 4:

Tableau V.36 : Traitement des résidus de lixiviation par relavage neutre à température ambiante

(Teneur des éléments présents dans les boues)

Désignation	Boues			
	Zn _{tot} %	ZnH ⁺ %	ZnH ₂ O%	Feg/l
U.F.A	22.68	16.88	11.92	19.51
B.F.R	21.07	14.15	6.89	25.58
B.F.Rrelavées a température ambiante	20.26	8.6	3.50	28.29

Tableau V.37 : Traitement des résidus de lixiviation par relavage neutre à température ambiante

(Teneur des Eléments présents 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	PH
30.67	654	753	280	4.60	288	2.72

Essai 5:

Tableau V.38 : Traitement des résidus de lixiviation par relavage neutre à température ambiante

(Teneur des éléments présents dans les boues)

Désignation	Boues			
	Zn _{tot} %	ZnH ⁺ %	ZnH ₂ O%	Feg/l
U.F.A	24.93	18.25	15.14	17.56
B.F.R	21.07	14.15	6.83	24.50
B.F.R relavées a température ambiante	20.42	10.69	3.88	28.62

Tableau V.39: Traitement des résidus de lixiviation par relavage neutre à température ambiante

(Teneur des Eléments présents 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	PH
30.67	654	753	280	4.6	288	2.72

Essai 6:

Tableau V.40 : Traitement des résidus de lixiviation par relavage neutre à température 60°C

(Teneur des éléments présents dans les boues)

Désignation	Boues			
	Zn _{tot} %	ZnH ⁺ %	ZnH ₂ O%	Feg/l
U.F.A	23.64	18.97	14.19	19.08
B.F.R	20.91	11.05	6.55	25.37
B.F.R relavées a 60°C	18.66	10.05	2.87	28.29

Tableau V.41 : Traitement des résidus de lixiviation par relavage neutre à température 60°C

(Teneur des Eléments présents 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	PH
33.82	361	442	226	6.24	207	2.82

Essai 7:

Tableau V.42 : Traitement des résidus de lixiviation par relavage neutre à température 60°C

(Teneur des éléments présents dans les boues)

Désignation	Boues			
	Zn _{tot} %	ZnH ⁺ %	ZnH ₂ O%	Fe g/l
U.F.A	24.93	18.41	15.14	18.10
B.F.R	22.51	14.15	9.07	23.31
B.F.R relavées a 60°C	20.75	10.53	4.18	27.64

Tableau V.43 : 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						
Zng/l	Fe ⁺⁺ mg/l	Fe _{tot} mg/l	Cd mg/l	Pb mg/l	Cu mg/l	PH
30.67	429	677	236	2.84	342	2.25

Essai 8:

Tableau V.44 : Traitement des résidus de lixiviation par relavage neutre à température 60°C

(Teneur des éléments présents dans les boues)

Désignation	Boues			
	Zn _{tot} %	Zn H ⁺ %	ZnH ₂ O %	Fe g/l
U.F.A	24.12	17.77	13.75	20.09
B.F.R	20.75	11.82	5.61	26.64
B.F.R relavées a 60°C	18.49	9.33	3.14	29.30

Tableau V.45 : Traitement des résidus de lixiviation par relavage neutre à température 60°C

(Teneur des Eléments présents 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	PH
31.85	537	516	419	8.94	449	2.77

Essai 9:

Tableau V.46 : Traitement des résidus de lixiviation par relavage neutre à température ambiante ajout de MnO₂
(Teneur des éléments présents dans les boues)

Désignation	Boues			
	Zn _{tot} %	ZnH ⁺ %	ZnH ₂ O%	Fe %
U.F.A	22.03	19.70	14.27	18.21
B.F.R	20.10	16.08	6.25	25.69
B.F.R relavées a température ambiante	19.20	13.51	3.80	27.75

Tableau V.47 : Traitement des résidus de lixiviation par relavage neutre à température ambiante ajout de MnO₂
(Teneur des Eléments présents 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	PH
28.31	10.84	102	238	3.36	76.90	3.82

Essai 10:

Tableau V.48 : Traitement des résidus de lixiviation par relavage neutre à température 60°C ajout de MnO₂
(Teneur des éléments présents dans les boues)

Désignation	Boues			
	Zn _{tot} %	ZnH ⁺ %	ZnH ₂ O%	Fe %
U.F.A	22.28	19.46	14.90	19.08
B.F.R	20.50	13.10	6.07	26.02
B.F.R relavées a 60°C	18.60	10.12	3.80	28.18

Tableau V.49 : Traitement des résidus de lixiviation par relavage neutre à température 60°C ajout de MnO₂
(Teneur des Eléments présents 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	PH
29.10	40.30	140	206	3.56	132	3.50

Chapitre.6

Discussion et interprétations

Introduction

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

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

Ces résidus d'après les analyses effectuées par ALZINC et que nous avons refait ont montrées que le zinc est encore présent dans le rejet solide avec une teneur supérieur à 20 % et une teneur en fer à plus de 25 %. La composition chimique des résidus de lixiviation est donnée dans le tableau VI.1

TableauVI.1 Composition chimique du résidu lixiviation

Eléments	Teneur %
Fer	27.85
Zinc total	20.70
Zinc H ₂ O	6.04
Zinc H ₂ SO ₄	11.67

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

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

VI.1. Causes des pertes en zinc

Les pertes en zinc sont dues principalement à :

- Présence du fer dans les concentrés de zinc lorsque la blende est riche en fer, ce qui est souvent le cas, il se forme des oxydes mixtes de zinc et de fer, apparaissant pendant le grillage
- Température à la lixiviation, si elle diminue peut entraîner une baisse dans le rendement en zinc et si elle augmente ne conduit pas nécessairement à un bon

rendement, car les éléments indésirables peuvent passer en solution et gêner l'extraction du zinc.

- Temps de réaction à la lixiviation qui pourra être insuffisant si les débits augmentent. Ce qui entraîne que la dissolution de ZnO ne sera pas suffisante et le rendement en zinc diminue.
- Acidité de la solution retour cellules (Solution RC) doit être maintenue à environ 160 g/L ; une diminution de l'acidité entraînerait une diminution dans l'extraction du zinc. La pureté de la solution d'électrolyse ne doit pas contenir d'impuretés en solutions. ces éléments diminuent le rendement en électrolyse et la qualité du zinc obtenu.
- Cinétique de dissolution liée au débit et à la vitesse d'agitation. Une diminution du temps de réaction ou un débit élevé peut entraîner une diminution dans la cinétique de dissolution. Le débit maximum est de 50 m³/h.
- Un milieu réactionnel oxydant est favorable pour transformer le fer ferreux en fer ferrique, mais la présence du soufre sous forme de sulfures par ses propriétés réductrices entraîne une diminution du rendement et la dissolution des impuretés, ce qui est le souvent le cas dans un mauvais grillage de la blende.

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

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

- **ZnS** insoluble.
- **Zn (ZnO)** soluble dans **H₂SO₄**, insoluble dans l'eau. Cette perte est due à un lessivage acide imparfait ou à une défection à la séparation granulométrique (hydrocyclone).
- **Zn (ZnSO₄)** soluble dans l'eau, perte due à un manque de lavage à la filtration (filtres rotatifs)
- **ZnO.Fe₂O₃**. Ferrites de zinc insolubles dans les conditions normales d'extraction.

Le zinc par dosage a pu être déterminé sous les formes suivantes :

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

Le fer dans les résidus se trouve sous forme de combinaisons chimiques complexes qu'on a pu identifier comme : FeS, ZnO.Fe₂O₃, ...

Les résultats montrent que l'extraction du 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.

VI.2. Composition chimique des résidus de lixiviation

La composition chimique des résidus de lixiviation dépend en grande partie de la composition de la charge du concentré en zinc de départ. Les résultats ont montré qu'une teneur en fer élevée entraîne des pertes en zinc et un dépôt important de boues de décantation. Les installations de la lixiviation à ALZINC ont été conçues pour traiter des blends contenant moins de 6% en fer; provenant principalement de la mine EL ABED (Tlemcen), or ce minerai n'est plus disponible et l'entreprise est obligée de traiter différentes blends importées et contenant souvent des teneurs en fer plus élevées. Le fer, durant le

processus de grillage, se combine à d'autres métaux pour former des composés dits "ferrites" qui sont insolubles à la lixiviation selon la réaction suivante :



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

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 en attaquant ce résidu, à chaud, vers 90 - 95°C, par la solution d'acide sulfurique provenant de l'électrolyse. Dans ces conditions, la ferrite est dissoute et les ions contenus, Fe^{3+} et Zn^{2+} , passent en solution.

VI.3. Extraction acide du zinc

La méthode d'extraction acide du Zinc des résidus solides de lixiviation que nous avons développé 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.

VI.3.1. *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 ont montré 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.

VI.3.2. *Influence du pH :*

L'acidité de la solution RC est aussi un facteur déterminant pour le rendement tel qu'elle doit être maintenue aux alentours de 160 g. Les résultats ont montré que plus l'acidité du milieu augmente (pH acide) plus la mise en solution augmente moins les pertes en zinc dans les résidus. 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,...

VI.3.3. Influence du temps de mise en solution :

Le temps est un facteur qui peut modifier l'extraction du zinc. Les résultats ont montré que la dissolution de zinc peut être améliorée si le temps de la réaction augmente permettant une meilleure teneur en zinc dans les filtrats. Nous avons obtenu Tableau V.7 avec un pH = 1.5, température 75°C, des teneurs en Zinc dans le filtrat de **92.71 - 97.07** 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.

VI.3.4. Teneur en Zinc récupérée par extraction acide

Les teneurs en zinc récupéré par la méthode d'extraction acide sont donnés dans le tableau VI.2

Tableau VI.2 Teneur en zinc récupéré

Zinc récupéré	Teneur %
Zinc total	3 – 9
Zinc H ₂ SO ₄	0.15 - 8
Zinc H ₂ O	0.68 - 5

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°C et un temps suffisamment long t = 120 mn pour permettre une cinétique normale de mise en solution.

VI.4. Extraction acide du zinc suivi 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. Deux méthodes d'extraction par JAROSITE peuvent être envisagée : méthode par Jarosite A qui se fait en deux étapes et méthode par Jarosite B où les réactions se font en une étape. Nous avons fait les essais en ne considérant que l'extraction par la méthode de la Jarosite B. Les essais 1 et 2 ont été effectués par variation des quantités des réactifs. L'essai 3 est relatif à la méthode par Jarosite A en considérant les mêmes additions que dans l'essai 1 avec une extraction en deux étapes.

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 suivi d'une jarosite sont donnés dans le tableau

Tableau VI.3 Teneur en zinc récupéré

Zinc récupéré	Teneur %
Zinc total	13
Zinc H ₂ SO ₄	5 - 6
Zinc H ₂ O	2 - 3

Ces résultats montrent une nette amélioration dans l'extraction du zinc initialement perdu dans les résidus de lixiviation avec une teneur moyenne de 13% 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.

Cette teneur obtenue dans les filtrats par méthode d'extraction acide suivi d'un piégeage du fer sous forme de complexe insoluble (Jarosite B) est de 300 g/l ce qui donne une diminution en moyenne de 8% en zinc total dans les résidus solides avec une augmentation dans la quantité des additifs Jarosite. Cette diminution du zinc moins que 8% peut être obtenu, si on varie les paramètres d'extraction, augmentation du temps de mise en solution.

Des essais avec jarosite A ont donnés les mêmes teneurs en zinc sans augmentation des quantités de réactifs jarosite avec un procédé à plusieurs opérations d'extraction.

VI.5. 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 VI.4

Tableau VI.4 Teneur en zinc récupéré

Zinc récupéré	Teneur %
Zinc total	1 - 2
Zinc H ₂ SO ₄	3 - 4
Zinc H ₂ O	2 - 3

Ces teneurs représentent la récupération du zinc dans les prises d'essai. Qui montrent que les teneurs en zinc soluble dans l'eau sont de 6.04% avant lavage et 2 % après lavage.

Le zinc se trouvant dans le résidu solide est facilement récupéré au relavage neutre s'il se trouve sous la forme soluble dans l'eau ($ZnSO_4$).

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. Le lavage sur le filtre rotatif se fait en une seule étape, c'est pourquoi il faut augmenter cette récupération de zinc soluble dans l'eau par un relavage à l'eau de process qu'il faut re-filtrer.

Des essais au relavage avec l'eau de process et addition de MnO_2 (2.5 g/l) ont montré que le fer est éliminé par précipitation. Les résultats sont donnés dans les tableaux V.34 et V.36. Cette précipitation est presque complète.

Dans le process, le fer se concentre en solution et qu'il faut éliminer avant le retour de la solution en tête de lixiviation, en ajoutant du MnO_2 . Le rôle du MnO_2 est d'oxyder le fer ferreux en fer ferrique.

Les résultats d'essais de relavage à température ambiante ou à 60°C donnent une récupération respectivement de 1% et 2%, valeurs très proches.

VI.6. Proposition d'une méthode d'extraction du zinc

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 complexation par Jarosite et méthode de relavage où les teneurs en zinc sont différents.

Une extraction acide donne des teneurs en zinc récupérés de 8 à 9 % avec un risque de mise en solution parasitaire des impuretés indésirables particulièrement le fer.

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

Une extraction avec méthode Jarosite donne des teneurs maximales en zinc récupérés de 13% 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.

Conclusion générale

Conclusion :

Comme toutes les entreprises, ALZINC a rencontré beaucoup de problèmes tels que la difficulté d'approvisionnement en matière première, en produits chimiques et en pièces de rechanges et l'alimentation en eau brute.... Mais le grand problème qui a influé sur la rentabilité de l'entreprise et qui a duré longtemps (depuis le démarrage de l'usine) était le problème de pertes de zinc au niveau des résidus lixiviation et cela est du au problème d'extraction du zinc qui est limité par la présence des ferrites de zinc. Le zinc dans les résidus se trouve souvent dans des combinaisons complexes qu'on a pu déterminer sous quatre formes : **ZnS** insoluble, **Zn (ZnO)** soluble dans **H₂SO₄**, insoluble dans l'eau, **Zn (ZnSO₄)** soluble dans l'eau et **ZnO.Fe₂O₃**.

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

La solution de test RC en tenant compte des conditions physico – chimiques des réactions a été utilisée comme solution d'attaque acide pour reproduire les conditions du contexte industriel et de celles des réactions de lixiviation à l'exploitation.

La solubilisation des ferrites de zinc est réalisée avec le seul réactif disponible, l'acide retour cellules. On arrive au but en élevant la température vers 90°C et en utilisant au mieux une forte acidité. Pour éliminer le fer de façon le plus économique possible, on pense naturellement à un précipité relativement facile à filtrer, l'hydroxyde très défavorable à ce point de vue. Trois procédés sont actuellement mis en œuvre. Ils correspondent chacun à un composé particulier du fer : jarosite, goethite, hématite. C'est avec le fer que se fait la purge des éléments : As, Al, Ge, In....L'amélioration de l'extraction du zinc nécessite que le procédé travaille sur un minerai pauvre en fer, car le fer est la principale cause de perte du zinc, qu'on ne peut pas contrôler à Métanof.

Cependant, plusieurs facteurs sont à contrôler afin d'obtenir un rendement de récupération meilleur, tout en évitant la dissolution de plus d'impuretés : principalement la température, le pH, le temps de réaction et le rapport solide liquide.

Les résultats ont montré que l'extraction du 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 B) est de 300 g/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 complexation par Jarosite et méthode de relavage où les teneurs en zinc sont différents.

Une extraction acide donne des teneurs en zinc récupérés de 8 à 9 % avec un risque de mise en solution parasite des impuretés indésirables particulièrement le fer.

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

Une extraction avec méthode Jarosite donne des teneurs maximales en zinc récupérés de 13% 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 suivi 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.

Nous souhaitons qu'une autre étude soit faite sur le procédé Jarosite et son influence sur l'environnement (Procédé de traitement des résidus Jarofix) pour la stabilisation et la solidification des résidus.

Annexe

1. Matériels et méthodes:

Les échantillons à traiter et à analyser (résidu lixiviation "boues 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 :

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

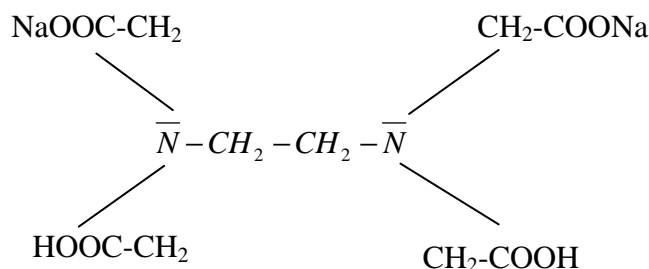
Cette relation traduit l'équivalence acido-basique. Pour déterminer expérimentalement la fin du dosage, nous utilisons :

- 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 = 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. [9]

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

Loi de Beer-Lambert

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

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 mesuré en fonction du faisceau de référence qui lui est entier. (Différence entre le faisceau de réf: Et le faisceau d'analyse).

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

Le rôle du monochromateur est de ne laisser passer que la raie de l'élément à doser grâce à un diaphragme, aussi on règle la longueur d'onde à l'aide du monochromateur. Cette dernière est déterminée pour chaque élément (qui lui est propre à doser). [9]

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 a l'appareil:**Préparation de la prise d'essai de résidu :**

Dans un erlenmeyer de 250ml:

- * Introduire 1 gr de l'échantillon à analyser.
- * Attaquer avec l'eau régale 21 ml HCl et 7 ml 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):Calcul de l'aliquote :

On doit faire le passage direct sinon faire une dilution
En absorption atomique on travail dans un milieu chlorhydrique, ajout de HCl ¼ (20 % du volume de dilution)

$$X \text{ (mg/l ou g/l)} = (\text{lecture courbe} \times \text{dilution})$$

2. 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. 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.

2.1.1. Dosage du Zinc dans les résidus :**a) 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:

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

b) 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.

Calcul :

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

c) 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 NH₄ OH + 15 ml en excès.
- * Refroidir.

- * Filtrer.
- * Dans le filtrat mettre.
- * 1 Goutte de bleu de bromothymol.
- * Rendre acide avec HCl 1/1 jusqu'à coloration jaune de la solution.
- * Verser 200 ml 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.

Calcul :

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

2.1.2. 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 :

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

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)²⁻₄. le tampon PH= 4 à 5 est un compromis permettant un bon titrage du Zn²⁺.

2.2. Dosages du fer :**2.2.1. Dosage du Fer dans le résidu:****Mode opératoire :**

Dans un erlen :

Attaquer 1 g d'échantillon par 7 ml HNO₃ et 21 ml HCl. Evaporer à sec. Reprendre par 10 ml HCl et 20 ml HClO₄ évaporé 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:

$$\% \text{ Fer} = \text{Volume titrant} \times \text{Titre.}$$

2.2.2. Détermination de Fe^{++} en solutions :**Mode opératoire :**

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

Titre avec $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ jusqu'à coloration bleue violette

Calcul

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

2.3. Dosage acido – basique (acidité de la solution RC):

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

Mode opératoire :

*Prélever à l'aide d'une pipette 5 ml de la solution et introduire dans un erlen.

*Ajouter 200 ml de H_2O et quelques gouttes de H_2O_2 , ainsi que 3 gouttes de méthyle orange.

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

Bibliographie

Bibliographie

- [1] : ALZINC document, le zinc à Ghazaouet. ALZINC 2004
- [2] : ALZINC document, ALZINC qualité et environnement. ALZINC 2004
- [3] : A.Daoud et L.Benomrane, « extraction par procédé hydrométallurgique du zinc et l'Argent continus dans le minerai d'ALABED », projet de fin d'étude, 1996
- [4] : V.Alexéve, (Tom1) analyse qualitative, édition Mir, Mouscou. 1980.
- [5] : V.Alexéve, (Tom2) analyse quantitative, édition Mir, Mouscou. 1980.
- [6] : Michel Darcy : « Métallurgie du zinc », technique de l'ingénieur.
- [7]: J.Duchaussoy, « le zinc », presses universitaires de France, 1971.
- [8]: A.Benmoussaet, thèse de doctorat, faculté des sciences, université de Tlemcen, 2006.
- [9] : ALZINC document, labo process sur l'absorption atomique.
- [10] : [Http:\Métallurgie extractive du zinc - Wikipédia_222\Métallurgie extractive du zinc - Wikipédia.htm](http://Métallurgie extractive du zinc - Wikipédia_222\Métallurgie extractive du zinc - Wikipédia.htm).
- [11] : ALZINC, documents technique, M.ZIANI, Formation sur site des techniciens en production Process de lixiviation, ALZINC 2004
- [12] : Jean Philibert, Alain Vignes, Yves Bréchet, Pierre Combrade, Métallurgie du minerai au matériau ,2002.
- [13] : [Http:\Métallurgie extractive du zinc - Wikipédia_222\Zinc - Wikipédia.htm](http://Métallurgie extractive du zinc - Wikipédia_222\Zinc - Wikipédia.htm)
- [14] : ALZINC document, procédés de fabrication du zinc.(document interne).
- [15] : ALZINC, documents technique, M.ZIANI, Formation sur site des techniciens en production Process de purification, ALZINC 2004