

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire

4/86

وزارة التعليم والبحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement et de la Recherche Scientifique

MEC

«O»  
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات  
المصنفة - المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

«O»  
DEPARTEMENT : MINES ET METALLURGIE

# PROJET DE FIN D'ETUDES

pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état

## SUJET

*Lixiviation du Minerai  
Pb - Zn - Cu de Boussoufa  
après grillage*

Proposé par :

C. MAZANEK

Etudié par :

M. MARABET

dirigé par :

C. MAZANEK

PROMOTION JANVIER 1986

E.N.P. 10, Avenue Hacén Badi - EL-HARRACH - ALGER



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

«0»

وزارة التعليم والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement et de la Recherche Scientifique

«0»

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

«0»

DEPARTEMENT : MINES ET METALLURGIE

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

# PROJET DE FIN D'ETUDES

pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état

## SUJET

*Lixiviation du Minerai  
Pb - Zn - Cu de Boussoufa  
après grillage*

Proposé par :

C. MAZANEK

Etudié par :

M. MARABET

dirigé par :

C. MAZANEK

PROMOTION JANVIER 1986

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

\*\*\*\* DEDICACES\*\*\*\*

-À ma mère

-À mon père

-À ma future femme

-À mes frères et soeurs et à tous mes amis

-Je dedie ce projet de fin d'étude.



-R E M E R C I E M E N T S-

-Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon promoteur C.MAZANEK pour son aide et son suivi qui m'ont toujours été utiles pour l'élaboration de ce projet.

Je tiens à remercier les professeurs qui ont contribué à ma formation ainsi que toutes les personnes qui m'ont aidé, en particulier Mr.A.SAADA. chef de departement de: Mines et Métallurgie.

M.MARABET.

CHAPITRE-1-

-Intrduction;.....1  
 -Traitement physique du minerai.....2  
 -Traitement mecanique préliminaire.....5

CHAPITRE-2-

-Grillage des sulfures.....6  
 -Les réactions de grillage.....8

CHAPITRE -3-

-Pratique du grillage.....10  
 -Suite des phénomènes.....10  
 -Réaction de formation de  $SO_2$  et  $SO_3$ .....11  
 -Influence des paramètres extérieurs vis-à-vis des réactions  
   hétérogènes.....11  
 -Influence de l'agitation.....12  
 -Influence de la température.....12  
 -Influence de la concentration.....13  
 -Influence du rapport pondérale des phases.....13

CHAPITRE-4-

-Metallurgie extractive du Zinc.....14

CHAPITRE-5-

-Lixiviation de l'oxyde de Zinc.....17  
 -Lixiviation par l'acide sulfurique .....17  
 -Lixiviation par l'acide sulfureux.....17  
 -Lixiviation par la soude .....18

-Les procédés d'attaque chimique.....19

-Procédés WININGTON, HORNER, HARZ et SOUS PRESSION.....21

-Pratique de l'électrolyse sur des jus d'attaque.....21

CHAPITRE-6-

-Réaction de cémentation.....23

-Réaction de base .....23

-Cinétique de réaction.....24

-Les récents développements de la métallurgie du Zinc-Plomb26

CHAPITRE-7-

-Les traitements du Cuivre avant la lixiviation.....27

-Principe de lixiviation.....28

CHAPITRE-8-

-Quelques notions sur la métallurgie de L'Argent.....30

PARTIE PRATIQUE

-Les principales éléments constituant le minerai.....31

-Grillage du minerai.....33

-Interprétation des résultats.....35

-Détermination des teneurs des oxydes constituant le  
minerai après grillage à mort.....41

-Lixiviation du minerai grillé à différentes  
températures.....43

-Interprétation des résultats de lixiviation.....49

-Conclusion.....55

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة —  
BIBLIOTHEQUE —  
Ecole Nationale Polytechnique

PREMIERE PARTIE

ETUDE THEORIQUE

## INTRODUCTION

Le minerai de POUSOUFA, dont la substance utile est composée de la blende, la galène, la pyrite, la chalcopryrite. La gangue est constituée de Silice et de la Baritane comme composés majeurs;

Le minerai est riche car en état brut il présente 22,15% de Plomb, 11,78% de Zinc, 6,52% de Fer et 0,91% de Cuivre.

On a trouvé au laboratoire de l'EREM à Boumèdes/M. ZMODZINSKI/ qu'il n'est pas possible d'obtenir des concentrés par flottation sélective, mais on peut obtenir un concentré collectif avec un bon rendement. Ils sont entrain d'effectuer un essai hydrometallurgique du traitement du minerai en vue d'obtenir un concentré collectif. En bref les principales opérations que doit subir le minerai sont:

### I) TRAITEMENT PHYSIQUE

Le minerai subit sur le lieu d'extraction même, un certain nombre de traitements qui visent à l'enrichir, c'est ce qu'on appelle la concentration ou l'enrichissement du minerai. Mais le minerai doit d'abord être soumis à des traitements préliminaires afin de le mettre sous une forme apte à être enrichis par une méthode physique.

1) - TRAITEMENT PRELIMINAIRE: ces traitements comportent essentiellement un TRI- à la sortie de la mine le minerai subit un tri grossier et rapide qui élimine les gros blocs de stériles et le bois venant de la mine, ce bois étant néfaste aux appareils de conditionnement.

2) - CONCASSAGE ET BROYAGE: le but de cette opération est de séparer les différents constituants minéralogiques adaptés aux traitements physiques envisagés.

Cette opération comporte en générale deux temps/ A) concassage grossier.

B) un broyage fin.

Ces deux opérations demandent une quantité d'énergie non négligeable.

3)- CLASSEMENT GRANULOMETRIQUE: classement granulométrique ou classement par dimension des grains, peut être effectuer par deux voix différentes:

\*) Classement direct: il est réalisé à l'aide de cribles, tamis, grilles etc.

\*\*) Classement indirect: (ou classification) c'est un procédé basé sur le fait que les vitesses de déplacement dans un fluide (gaz, liquide) des particules solides dépendent de la dimension des grains, de la masse volumique et de la forme des particules. Les classificateurs donnent toujours des séparations granulométriques imparfaites. Ils sont caractérisés par la coupure obtenue.

4) CONTROLE DE CLASSEMENT: le contrôle se fait par tamisage, sédimentation, élutration ou examen microscopique.

II) TRAITEMENT PHYSIQUE: le but de ce traitement est l'enrichissement du minerai par élimination partielle de la gangue, dans le cas des minerais complexes, comme dans notre cas, cet enrichissement vise également à séparer les différents concentrés tout en éliminant partiellement la gangue. Cet enrichissement ne fait intervenir que les différentes propriétés physiques entre les phases présentes, aucun réactif chimique ne sera utilisé qui pourrait agir sur la nature des phases. Les propriétés physiques qui peuvent être utilisées dans le classement sont: la masse volumique, les propriétés capillaires, les propriétés magnétiques et les propriétés électriques.

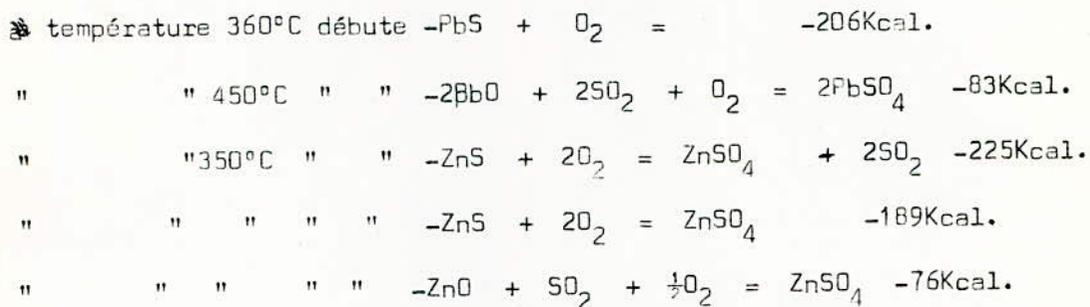
1) CLASSEMENT DENSIMETRIQUE: pour ce classement on ne peut utiliser, dans l'industrie, que des fluides très <sup>de</sup> faible valeur: l'air, l'eau éventuellement des liqueurs denses constituées par des suspensions dans l'eau de solides finement divisés.

2) CLASSEMENT PAR FLOTTATION: Une particule solide en équilibre à la surface d'un liquide est soumise à l'action de trois forces: son poids, la poussée d'ARCHIMEDE et une force de tension superficielle. Il faut opérer la flottation sur des granulométriques homogènes ou les variations sont faibles. Pour la flottation différentielle, on a une succession de séparations est réalisée, les conditions de flottations étant changés à chaque opération..

3) CLASSEMENT ELECTROSTATIQUE: Ce classement est basé sur les différences de conductibilité électrique entre les différents constituants du minerai, vu la composition de notre minerai la classification densimétrique est impossible car les masses volumiques des différentes phases sont très proches les unes des autres en particulier celles de la Blende et de la Pyrite. Les autres méthodes de classement ne conviendraient pas non plus. Pour ces raisons, il nous reste qu'à procéder à l'enrichissement par flottation collectif.

Après le traitement physique du minerai on passe au grillage. Le grillage, sous la forme la plus simple et la plus courante, consiste à passer ou à exposer le minerai à haute température, à l'action de l'air de façon à modifier leur propriétés chimiques ou physiques ou les deux.

On peut obtenir la chaleur nécessaire en faisant brûler un combustible sur des grilles séparées ou dans un brûleur où on brûle le combustible mélangé avec le minerai, on peut aussi utiliser la chaleur des réactions exothermiques de la charge avec l'oxygène de l'air comme dans notre cas.



Une meilleur oxydation peut être obtenu à 900°C( l'étude du grillage sera traitée dans la partie pratique) .Après avoir griller le minerai , celui-ci sera mis en solution dans un milieu acide ou neutre selon la pratique du grillage.

Notre minerai sera grillé et lixivié dans une solution d'acide sulfurique à différentes concentrations qu'on étudiera dans la partie pratique.

TRAITEMENTS MECANIQUES PRELIMINAIRES

DES MINERAIS

DEFINITION D'UN MINERAI. A quelques exceptions les métaux ne se trouvent à l'état métallique ou état natif. Ils se rencontrent sous formes de combinaisons chimiques, souvent complexes, mélangées à des roches stériles constituant la gangue. C'est cet ensemble, plus ou moins, hétérogène de la combinaison métallique et des parties stériles qui constituent le minerai. Industriellement on qualifie le minerai étant que produit minéral, dont on peut extraire un métal ou un alliage à un prix de revient convenable. Le mot minerai est donc un terme économique plutôt que minéralurgique. Les traitements préliminaires incluant le concassage, le broyage, le criblage ont pour but de réduire les blocs du minerai en morceaux de dimension convenables. Le minerai abattu à la mine est extrait sous formes de blocs plus ou moins gros. Il est réduit à un degré de finesse déterminé suivant les modes de triage ou de traitement chimiques utilisés ultérieurement. A la sortie de la mine le minerai subit un tri-grossier et rapide éliminant les gros blocs de stériles.

-Le concassage a pour but de transformer les blocs de minerai en morceaux de 5 à 10cm. IL se réalise généralement en deux ou trois étapes.

-Le broyage complète l'action de concassage en réduisant les blocs du minerai en poudre fine dont les particules ont un diamètre de l'ordre de 1mm et moins.

-Le criblage ou tamisage consiste à classer les morceaux de minerai suivant leur dimension en tranches granulométriques. Il est nécessaire d'avoir des produits de même dimension, car pour la plus part des procédés de séparation des minerais, cette homogénéisation granulométrique facilitera leur marche et rendement.

Le criblage est très utilisé, puisqu'il sert à réguler le flux des blocs, grains ou fines, compte tenu de leur granulométrie respective, dans les diverses étapes de préparation mécanique du minerai. L'objectif recherché étant de classer et de fournir un produit ayant un degré de transformation souhaité pour la bonne marche du traitement métallurgique ultérieur. On peut aussi séparer les fines en vue de leur agglomération. Le classement granulométrique ou classement par dimension, peut être effectué par deux voies différentes:

A- Il est réalisé à l'aide de cribles, de tamis et de grilles.

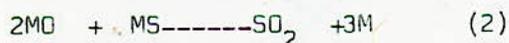
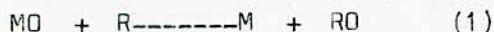
B- Classement indirect: ou classification, c'est un procédé basé sur le fait que les vitesses de déplacement des particules dans un fluide (gaz, liquide) dépendent de la dimension des grains, de la masse volumique et de la forme des particules.

#### GRILLAGE DES SULFURES

LES REACTIONS DE GRILLAGE DES SULFURES: Avant d'être soumis aux traitements métallurgiques, les minerais sulfurés sont le plus souvent, en oxydes ou en sulfates. Cette transformation est réalisée par l'opération de grillage, consistant essentiellement à soumettre le minerai à l'action oxydante de l'air, à haute température.

Par grillage on peut donc obtenir à partir d'un sulfure MS, soit/

A) Un oxyde MO (grillage à mort). Par la suite cet oxyde peut être réduit pour donner le métal:



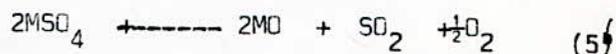
E-) Ou un sulfate  $MSO_4$  (grillage sulfatisant), le plus souvent amener en solution aqueuse en vue d'une électrolyse ultérieure.

2-) Obtention des oxydes: La réaction est:



Cette réaction prédomine à température élevée (plus que  $800^\circ$ ). Elle est favorisée par l'évacuation rapide du dioxyde de soufre du four du grillage.

B-) Par décomposition d'un sulfate intermédiaire:



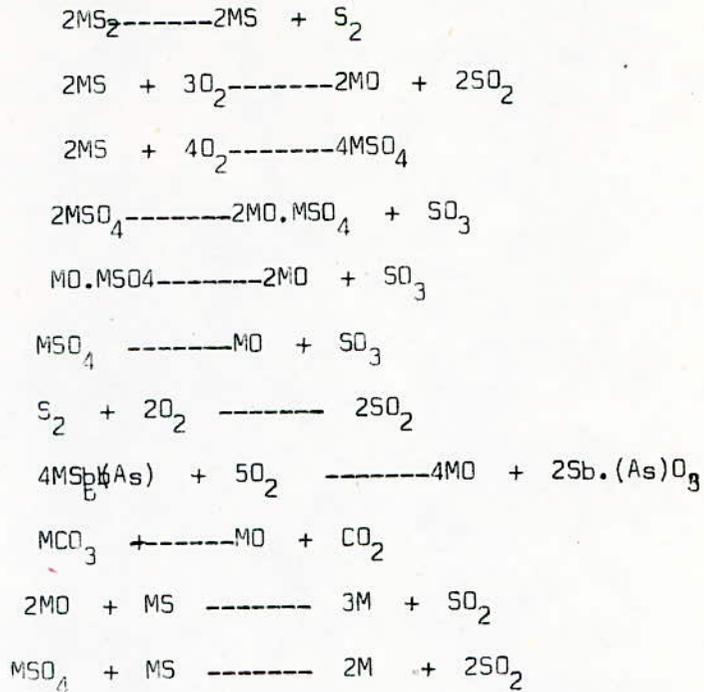
En raison de la grande affinité du soufre et des métaux pour l'oxygène les réactions (3) et (4) sont nettement exothermiques et commencent à des températures relativement basses ( $200^\circ$  à  $400^\circ$ ).

La dissociation des sulfates demande toujours une température plus élevée; dans les conditions industrielles courantes:  $600^\circ$  pour  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $800^\circ$  pour  $ZnSO_4$ , plus de  $1000^\circ$  pour  $PbSO_4$ .

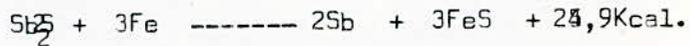
3-) Obtention des sulfates: A- On peut griller les sulfures à basse température en laissant l'oxyde métallique en contact de dioxyde de soufre et d'un excès d'air dans le four (il faut alors que la pression partielle de dioxyde de soufre ( $SO_2$ ) dans le four soit supérieure à la pression d'équilibre de la dissociation des sulfates, et de ce fait éviter que cette dernière ne se produise.

B-) Le même résultat peut être obtenu en grillant rapidement le sulfure vers  $950^\circ C$ ; l'oxyde produit ramené à basse température, sous atmosphère oxydante riche en dioxyde de soufre, se transforme en sulfate, c'est ce qui se passe lors du grillage par en suspension.

LES REACTIONS DE GRILLAGE:



Les réactions de  $SO_2$  et de la dissociation de  $SO_3$  sont expliquées dans la Fig 2  
 -Un métal qui a plus d'affinité pour le soufre qu'un autre peut déplacer celui-ci de son soufre(sulfure):  $PbS + Fe \text{-----} Pb + FeS -0,2Kcal.$



$H_2$  et C ont des affinités plus faibles pour le soufre que pour l'oxygène.

Dans les mélanges sulfureux réducteurs  $H_2, H_2S$  et  $S_2$  et  $CS_2$  ne sont pas équivalents

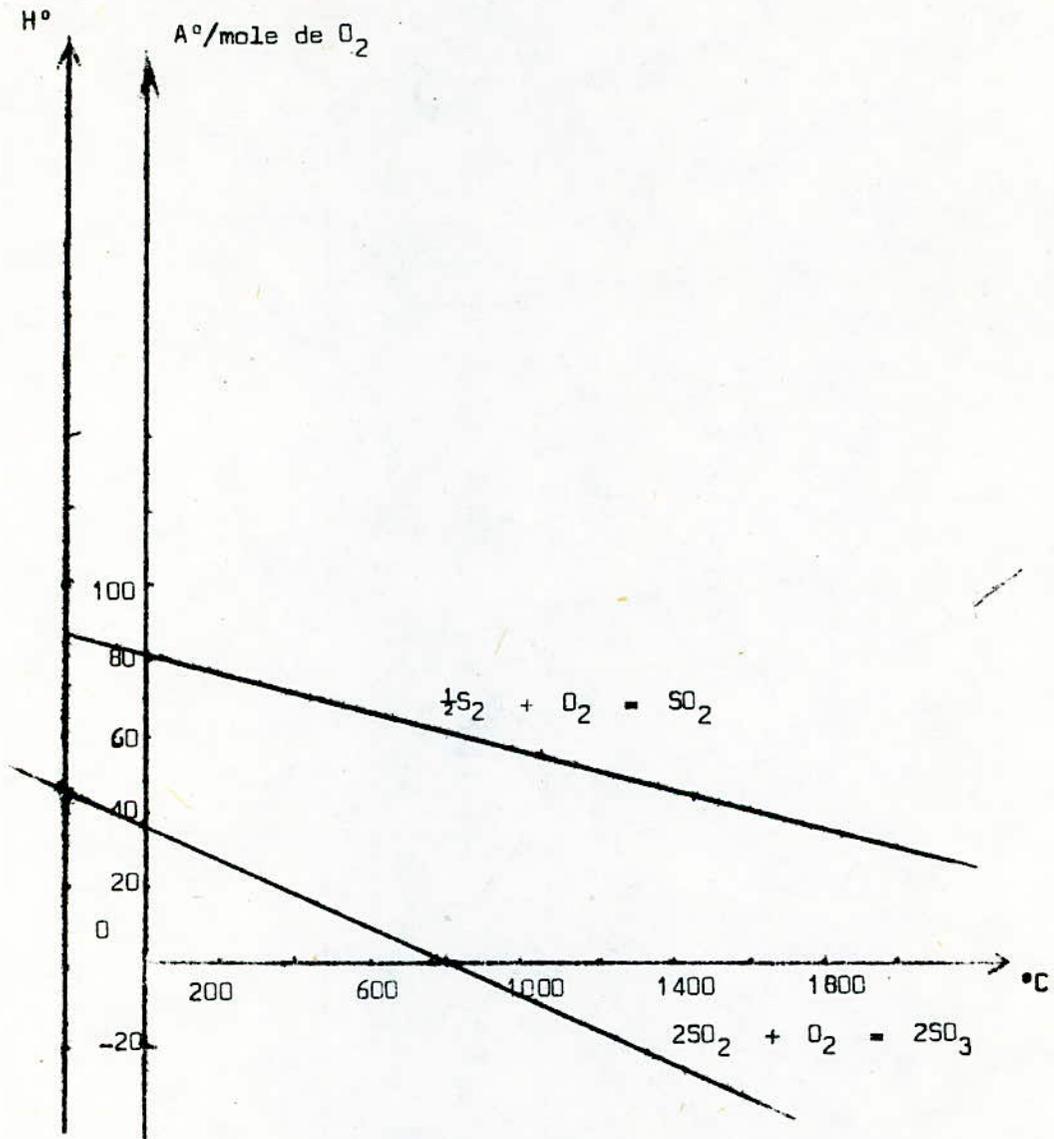
aux oxydo-réducteurs  $H_2, H_2O$  et  $CO$  et  $CO_2$ :

Ce pendant  $H_2/H_2S$  permet de réduire  $FeS_2$  en  $FeS$  et  $CuS$  en  $Cu_2S$ . L'équilibre  $H_2/H_2S$  est sensible à la pression. Il semble théoriquement possible de cette façon de rendre la chalcopirite soluble dans un acide oxydant après un prétraitement du mélange  $H_2/H_2S$ .

-Pb, Ag, Fe, Cu ont des affinités pour le soufre très inférieures à Mn, Mg, Ca,

On peut préparer ces métaux par métallothermie ou utiliser Mn, Mg, Ca comme désulfurant des bains d'Acier par exemple.

FIGURE (13)



COURBE D'AFFINITE DU SOUFRE  
ET  
DE L' ANHYDRIDE DU SOUFRE POUR L' $O_2$

PRATIQUE DU GRILLAGE:

SUITE DES PHENOMENES: 1-) La dessiccation du minerai: elle commence avant 100°C elle se poursuit jusqu'à 550°C (cas de minerai avec eau de constitution)

2-) La dissociation des carbonates de la gangue a lieu (éventuellement) dès 200°C.

3-) L'inflammation des sulfures se produit à partir de 200°C, les températures variant selon la nature du minerai et la finesse des grains. Au dessous de 600°C il se forme surtout des sulfates; au dessus de 750°C la formation des oxydes prédomine. La composition de l'atmosphère du four ( $SO_3, SO_2, O_2$ ) peut modifier, pour une même température, les proportions des oxydes et des sulfates.

4-) La décomposition des sulfates est pratiquement totale au dessus de 1000°C. Le produit grillé est alors formé d'oxydes.

BILAN THERMIQUE: La dessiccation du minerai et la dissociation des carbonates absorbent de la chaleur.

Les bilans des phases (3) et (4) sont positifs, l'ensemble des réactions dégagent de la chaleur. Finalement, en tenant compte des pertes dues aux fuites thermiques à partir du four, on peut distinguer deux cas:

A-) Le bilan thermique total (chaleur des réactions industrielle) est positif, ce là signifie que le grillage une fois amorcé, se continue par lui même, sans qu'il soit nécessaire d'un apport externe en chaleur. Le grillage est dit autogène le minerai grillé est dit autocombustible. Pour qu'il soit ainsi deux conditions sont nécessaires: 1-) Le minerai doit être riche et la chaleur de formation de l'oxyde MO élevée.

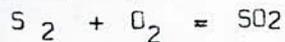
2-) La température de dissociation des sulfates  $MSO_4$  DOIT ETRE relativement basse.

Pratiquement seules les pyrites de fer et les blândes sont autocombustibles.

On arrive couramment ,par le grillage autoqène ordinaire,à des teneures globales de 6% de soufre résiduel.Un second grillage en milieu fluide assure l'élimination totale de ce soufre.

B-)Bilan total thermique négatif:Il faut donc fournir constamment de la chaleur à l'appareil. de grillage pour,qu'après amorçage, la réaction puisse se poursuivre. Il faut donc prévoir un apport de combustible et un dispositif supplémentaire de combustion.

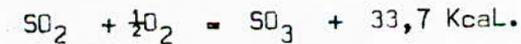
LA REACTION DE FORMATIN DE SO<sub>2</sub>: ( Fig 1)



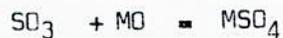
Cette réaction est additive à la réaction de grillage:  $2MS + O_2 = 2MO + 2S$

pour donner:  $2MS + 3O_2 = 2MO + 2SO_2$ .

LA FORMATION ET LA DISSOCIATION DE SO<sub>3</sub>



SO<sub>3</sub> réagit sur l'oxyde pour donner un sulfate:



Tout fois, à la pression atmosphérique,l'affinité de la réaction de formation de SO<sub>3</sub> s'annule à 800°,ce qui explique l'instabilité des sulfates au dessus de 800°. Les températures élevées permettent la dissociation des sulfates et de SO<sub>3</sub> PAR exemple, la dissociation de PbSO<sub>4</sub> sulfate de plomb est totale à 1220°C pour  $P_{SO_2} + P_{O_2} = 1 \text{ atm.}$

### INFLUENCE DES PARAMETRES EXTERIEURS VIS AVIS

#### D'UNE REACTION HETEROGENE

On dit qu'une réaction est hétérogène quand celle-ci a eu lieu entre un certain nombre de phases au moins égal à deux.

Les paramètres extérieurs sont : l'agitation , la température , la concentration en réactifs et le rapport des phases réagissantes.

1-) INFLUENCE DE L' AGITATION:

Dans une réaction solide-liquide, l'agitation augmente la vitesse de dissolution, lorsque le processus est contrôlé par diffusion. En effet si l'épaisseur de la couche limite diminue par suite de l'agitation, la vitesse de dissolution augmente puisque ce terme intervient au dénominateur de la relation:

Vitesse =  $\frac{D}{\delta}$  . A . C

*A: air de l'interface*  
*C: concentration en acide*

Cette vitesse augmente comme (rpm)<sup>2</sup> avec  $a < 1$  / (rpm: nombre de tours par minute) TOUTEfois, le phénomène est limité par la diminution de la vitesse suite de la présence de poches d'air dans le liquide.

Dans une réaction solide-gaz, un processus contrôlé par diffusion est sensible à la vitesse des gaz. Dans tous les cas lorsque le processus est contrôlé chimiquement, l'agitation n'a aucun effet. *a: concentration initiale du reactif.*

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE:

Un processus contrôlé par diffusion est généralement sensible à la température, tandis que un processus contrôlé chimiquement est fortement affecté par la température.

En effet les coefficients de diffusion dépendent linéairement de la température

$D = \frac{R.T}{N \cdot 2 \cdot \eta}$  (Equation de STOCKS. EINSTEIN)  $\eta$ : viscosité

tandis que les constantes de vitesse des réactions chimiques dépendent exponentiellement de la température:

$K = A \cdot \exp(-\frac{E}{R.T})$

L'énergie d'activation dans le premier cas est de l'ordre de 1 à 3 Kcal/mole; dans le deuxième cas elle est supérieure à 10 Kcal/mole. Pour un processus intermédiaire, elle est de 5 à 8 Kcal/mole.

Dans le cas d'une réaction solide-solide, la situation est très différente le coefficient de diffusion varie exponentiellement avec la température

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right)$$

L'énergie d'activation est de l'ordre de 200 à 400 Kcal/mole.

Au cours d'une réaction, on peut passer d'une réaction contrôlée chimiquement à une réaction contrôlée par diffusion, par suite de la formation au niveau de l'interface d'un film non poreux, dû à un produit de réaction.

Par exemple, la réduction de  $Fe_2O_3$  par  $H_2$  conduit à la formation superficielle d'une couche de fer métallique non poreuse.

### 3-) INFLUENCE DE LA CONCENTRATION:

Un processus liquide-solide contrôlé par diffusion, peut devenir un procédé contrôlé chimiquement, lorsqu'on augmente la concentration des réactifs dans la phase liquide.

### 4-) INFLUENCE DU RAPPORT PODERAL des phases:

Le rapport des phases réaqissantes, lorsqu'on a par exemple, une réaction solide-liquide, on peut, lorsque ce rapport est faible, maintenir une vitesse élevée, car la concentration du réactant reste constante (ce qui ne se passerait pas si ce rapport  $\alpha$  était élevé)

En métallurgie par voie humide, le rapport des phases réactantes est donné par la densité de la pulpe, qui est un paramètre important de la mise en solution.

## METALLURGIE EXTRACTIVE DE ZINC

La métallurgie du Zinc a été bouleversée par la production du Zinc par le procédé Impérial Sméltling qui assume une part grandissante dans la production mondiale du Zinc. De plus ce procédé, combine la production du Zinc, de Cuivre, et de Plomb. A l'heure actuelle la tendance est à l'emploi de briquettes pour éviter d'être dépendant du coke métallurgique et à l'utilisation de fuel pour économiser de l'énergie. Parmi les autres efforts visant un gain d'énergie, des améliorations mécaniques conduisent au remplacement des rotors, qui nécessitent beaucoup d'énergie et une maintenance, par des condenseurs arriqués.

La volatilisation des métaux contenus dans les scories (procédé trail) s'est développé depuis 40 ans dans le monde entier et il est certain que ce procédé ne se fera que s'étendre aux scories de la métallurgie de Cu, scories des fours à plomb. Dans ce procédé, les scories sont soufflées avec une mixture d'air et de charbon pulvérisé des fours à WATER jacket. Le rapport charbon/air est contrôlé pour maintenir les conditions fortement réductrices. Les vapeurs métalliques sont réoxydées immédiatement par l'air au-dessus du bain. Les oxydes sont transportés par des gaz à travers les chaudières, refroidis puis collectés dans des sacs. Ce procédé sera de plus en plus confronté à la concurrence du procédé de dézingage par le procédé électrothermique Saint-Joseph, bien que ce dernier ne soit pas encore économiquement viable, sauf dans des conditions particulièrement favorables des prix de l'énergie électrique. Il est aussi très probable que le fuel ou le gaz remplacent le charbon.

L'évolution du raffinage du Zinc par les méthodes de métallurgie sèche présente en première approximation les tendances suivantes:

-Conduite des procédés grillage-sintérisation de telle façon que Cadmium et le Plomb soient partiellement éliminés.

-Précipitation de l' Arsenic par le sodium à partir du Zinc liquide suivie d'une oxydation pour éliminer le Sodium restant, juste avant le moulage.

-Déplombage du Zinc par le Sodium suivant le procédé de précipitation.

La métallurgie par voie humide prend de plus en plus d'importance au niveau du traitement des résidus, de la purification des solutions et de l'électrolyse.

La percée la plus significative de la technologie électrolytique est sans aucun doute le développement de méthodes peu coûteuses pour extraire le Zinc contenu dans les résidus de traitement par lixiviation.

La méthode "Jarosite" consiste à précipiter le fer sous une forme aisément filtrable à partir de Sodium provenant de la digestion des résidus par l'acide  $H_2SO_4$  à chaud. La présence des ions d'ammonium et de Sodium favorise à  $Ph 1,5$  la formation du complexe basique de fer très insoluble et cristallisé.

Un autre procédé consiste à réduire le fer trivalent par l'addition de concentré de Zinc non calciné.

La métallurgie humide s'orientevers la lixiviation des métaux complexes, qui peuvent être des minerais à faible teneur, mixtes ou siliceux.

C'est ainsi que SHerritt Gordon étudie des procédés faisant intervenir l'oxygène sous pression sur pulpes acides pour les minerais sulfurés, que leBritish ColumbiaResearchConcilétudie la lixiviation bactérienne et que E.Z.Company of Australia a développé une méthode pour la lixiviation des silicates à haute teneur en Zinc. Les procédés alcalins méritent une mention spéciale pour les traitements des minerais à haute teneur en fer et conduisant à l'obtention d'une éponge de Zinc par électrolyse de la solution obtenue après grillage, lixiviation, oxydation et cémentation.

En ce qui concerne la purification des solutions de sulfate de Zinc, les travaux font apparaitre certaines <sup>Lignes</sup> ~~lignes~~ de forces.

-Contrôle automatique du cuivre pendant la précipitation du cuivre et du Cadmium.

Ce dernier a permis à PORT. Piris une augmentation de la production de l'usine;

-Cémentation ~~des cadmiûms~~ sur le Zinc;

-Utilisation des procédés d'échange d'ions;

-Électro-affinage du Zinc en présence de fluorure de Potassium et avec des compartiments anodiques et cathodiques séparés pour obtenir un Zinc très pur, les solutions étant préalablement purifiées par cémentation et échange ionique. Pour faciliter la production du Zinc à haute pureté, des anodes à alliage de plomb doivent être prétraiter par un électrolyse d'un électrolyte contenant des fluorures qui augmentent leur durée de vie. En fin il faut signaler la ~~de nombreuses~~ de nombreuses modifications touchant la manutention automatique des cathodes.

On retiendra donc qu'il est extrêmement probable que, dans les prochaines vingt ans, on assistera à une évolution de la métallurgie du Zinc et du Plomb vers:

- l'utilisation de plus en plus large des calculateurs et des modèles mathématiques ayant pour but l'optimisation des procédés;
- l'emploi d'air enrichi à oxygène, de gaz ou de fuel, peut être pour en arriver finalement à la fusion éclair;
- l'emploi de chlore et de soude qui donnent lieu souvent à des productions excédentaires; La soude peut notamment donner des scories à bas point de fusion;
- l'emploi de la température assez basse dans le four afin d'économiser de l'énergie et aussi de faciliter <sup>les</sup> séparations entre métal et scorie;
- l'application de la métallurgie humide pour traiter aussi bien, minerai, concentrés et sous production (lixiviation, sous pression, extraction par solvant ou échanges ioniques

## LIXIVIATION DE L'OXYDE DE ZINC

-La métallurgie par voie humide permet de traiter l'oxyde de Zinc. On peut utiliser différents agents de lixiviation.

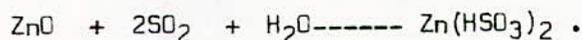
Les plus grandes usines, Consolidated, mining and smeltingco à Trail (CANADA) et l' Anacondaco à Gréat Falls (MONTANA) utilisent l'acide sulfurique comme agent lixiviant. Le Zinc est récupéré par l'électrolyse et l' électrolyte contenant environ 25% de l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) qui est réutilisé pour la lixiviation. L'oxyde de Zinc produit à basse température ( $700^{\circ}C$ ) contient de petites quantités de ferrites et est directement soluble dans l'eau sulfurique dilué.

La mise en solution de l'oxyde de Zinc est contrôlé chimiquement au-dessous d'une concentration de 0,36N de l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) et par diffusion à des plus fortes concentrations.

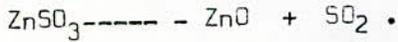
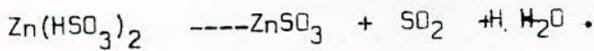
La mise en solution est réalisé dans les pachucas; soit en opération continue soit en opération discontinue. Pour obtenir une solution de sulfate de Zinc plus pur qui convient à l'électrolyse, on ajuste le Ph de la solution d'attaque à 5,2-6,2 en ajoutant de l'oxyde de Zinc. L'hydroxyde ferrique précipite et rassemble les impuretés, le fer en solution présente dix fois la somme des autres. Si ce rapport est inférieur à dix on ajoute du fer pour atteindre cette valeur. Pendant la lixiviation tout le cadmium est enlevé par cémentation avec de la poudre de Zinc. C'est la source principale de la production de Cadmium. Les résidus contiennent du sulfate de plomb ( $PbSO_4$ ), Se, In, Au, Ag, des ferrites et des gangues.

### ACIDE SULFUREUX

L'oxyde de zinc se dissout facilement dans l'acide sulfureux pour donner de bisulfate de Zinc.



Le sulfate de Zinc est précipité par ébullition ou par adjonction de ZnO. Le précipité calciné en ZnO permettant la régénération de SO<sub>2</sub>.

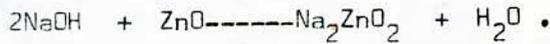


Un mélange de SO<sub>2</sub> et de O<sub>2</sub> réagit avec ZnO en suspension aqueuse pour donner une solution de sulfate de Zinc.



### LA SOUDE

L'oxyde de Zinc se dissout dans la soude. La solubilité n'est pas exactement représentée par l'équation:



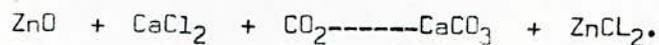
CAR EN FAIBLE CONCENTRATION en soude l'ion prédominant n'est pas HZnO<sub>2</sub><sup>-</sup> mais Zn(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> et pour de forte concentration en soude , Zn(OH)<sub>4</sub><sup>-2-</sup>. De la poudre de Zinc est récupérable par électrolyse de la solution. On peut encore citer la solubilité de ZnO dans NH<sub>4</sub>OH en présence de (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> à PH =10 et l'ion zincate ZnO<sub>2</sub><sup>2-</sup> à PH=10,5. Entre le PH =10 et 10,5 prédominent les complexes neutres et la solubilité est minimale. Le <sup>Zn</sup> est un métal demandant un potentiel de dépôt électrolytique élevé, les impuretés telles que le cuivre et le cadmium se déposent avant ou avec lui sur la cathode lors de l'électrolyse. Aussi avant cette opération procède-t-on à une cémentation sur de la poudre de Zinc suivi ou non de procédé complémentaires tels que la précipitation par H<sub>2</sub>S l'électrolyse des solutions de soude est réalisée suivant le procédé ANACONDA. Les solutions d'entrée épuisées en fer et les impuretés par le traitement préalable contiennent 100 à 170 g de Zn/l. L'anode est en plomb-argent à 1% et la cathode en Aluminium (1,05x0,60x0,05)mm. L'ampérage est de l'ordre de 300A/m<sup>2</sup> et le voltage de 3,7.V. La dépense énergétique se situe aux environs de 3200KW/h/t de métal.

LES PROCÉDES BASES SUR UNE ATTAQUE  
CHIMIQUE

-Tous ces procédés constituent des méthodes délicates ne peuvent convenir qu'à des minerais déterminés . Leurs caractéristiques principales sont les suivantes

PROCEDE WINNINGTON:

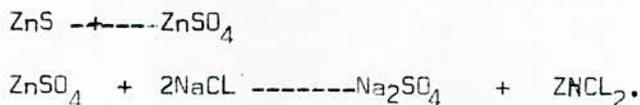
ON fait passer sur le minerai grillé une solution de  $\text{CaCl}_2$  et un courant de  $\text{CO}_2$  . On obtient du chlorure de Zinc suivant la réaction:



La solution est filtrée puis soumise à l'électrolyse avec des anodes en graphite et des cathodes mobiles en Zinc. On obtient un métal spongieux titrant de 99,9% qui nécessite une refonte.

PROCEDE HORNER:

Ce procédé est applicable à des pyrites zincifères contenant 10 à 20% de Zinc que l'on soumit à un grillage chlorurant entre 500° et 600° avec 20% de NaCl. Le chlorure de Sodium réagit sur le sulfate de Zinc:



Un refroidissement permet de provoquer la formation de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  qui se dépose. Les jus renferment  $\text{ZnCl}_2$ , un peu de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et des sels de fer et de manganèse. Par électrolyse sous une tension de 3,5.V. et une densité de courant de  $100\text{A/m}^2$ , on obtient du chlore à l'anode que l'on utilise pour fabriquer de l'hypochlorite et le Zinc à la cathode.

PROCEDE HARZ:

On peut traiter par ce procédé des minerais sulfurés pauvres à 16% de Zinc, que l'on soumit à un grillage ménagé pour obtenir le sulfate de Zinc . La température doit être assez basse pour que la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) donne au maximum de l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), afin que cet oxyde catalyse la transformation de  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$ , permettant ainsi une sulfatation parfaite.

Après traitement par l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) diluée, qui dissout le sulfate basique de Zinc, la solution de l'acide sulfurique est concentrée par chauffage. Le fer est précipité par une bouillie de l'oxyde de Zinc ( $ZnO$ ). Après décantation on refroidit pour précipiter le sulfate de Zinc ( $ZnSO_4$ ), on peut ensuite traiter le sulfate de Zinc par électrolyse. L'électrolyse est réalisée suivant le procédé classique, avec cathode d'Aluminium et l'anode de Plomb. On évite la formation des bourgeons en employant 40g/t de gélatine.

Les résidus du traitement précédent peuvent renfermer des quantités importantes de Pb, Zn, Cu, Cd, Ag et doivent être soumis à un traitement ultérieur.

On peut classer ces constituants en deux classes :

- La première contient les éléments se présentant sous forme de composés insolubles (Pb, Ca, Ag).

- La deuxième contient les éléments dont les sulfates sont aisément solubles (Fe, Zn, Cu, Cd) mais dont les composés insolubles ne sont pas dissous sous les conditions de température et d'acidité du procédé HARZ.

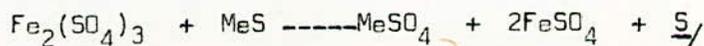
On peut appliquer à ces résidus le procédé suivant "appelé VIEILLE MONTAGNE" :

- Lixiviation à l'acide sulfurique à  $90^\circ-95^\circ C$  (concentration en fin de l'opération est de 40g/L)

Les éléments de la deuxième classe sont solubilisés et on obtient un résidu contenant du Pb, Ag, Sn qui après décantation, filtration et séchage, est envoyé à la métallurgie du Plomb.

- Réduction des ions ferriques :

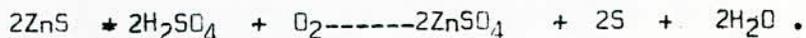
La solution contient du Zinc, Cuivre, Cadmium mais aussi le fer, l'aluminium, l'ARSENIC et d'autres impuretés. Le fer est principalement sous forme ferrique (90%); on effectue une préréduction par des sulfures de Zinc en excès de 10 à 30% sur les quantités stoechiométriques déduites de la réaction suivante :



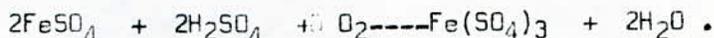
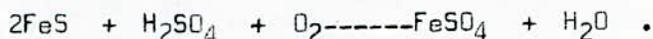
PROCEDE SOUS PRESSION:

Pour les concentré de Zinc à faible teneur, une attaque sulfurique est moins coûteuse qu'un traitement en fonderie.

Les réactions d'attaque s'écrivent:



Le fer contenu dans la marmatite, la pyrite, la pyrrhotite réagit et s'oxyde



Le sulfate ferrique lui même servira comme agent oxydant dans la réaction d'attaque de PbS et de ZnS. La réaction de lixiviation est menée en autoclave pendant 8 heures sous une surpression d'oxygène de  $1,5 \text{ Kg/cm}^2$  & UNE TEMPERATURE DE  $110^\circ\text{C}$ , le PH final est de 1,5. Le sulfate de Zinc EST mis en solution tandis que le sulfate de plomb reste insoluble, . Ce dernier est récupéré soit par flottation du résidu, soit par agglomération à  $121^\circ\text{C}$ . Dans ce cas le sulfate de plomb reste en suspension sur le soufre fondu et est récupéré par tamisage.

PRATIQUE DE L'ELECTROLYSE SUR DES

JUS D'ATTAQUE CHIMIQUE

-L'exemple de PORTO Maregheba (ITALY) illustre bien la pratique de l'électrolyse sur des solutions zincifères. (45000t/an de Zinc)  
Les installations comprennent une usine de désulfuration qui traite dans un seul four à lit fluidisé 220 à 250 t/j. Ce four est connecté à une usine d'acide sulfurique, avec trois sections, est capable de produire 60 à 70 t/j. La blende grillée est envoyée aux usines de lixiviation et de purification des solutions. La lixiviation s'effectue dans cinq cuves de  $60 \text{ m}^3$  qui travaillent en série et les PH s'élèvent de 2,8 à la deuxième cuve, à 4,8 dans la cinquième.

La boue est décantée et les jus sont purifiés par

- élimination de cadmium par la poudre de Zinc.
- " " " de Cobalt(Co) par le nitrosonaphtol.
- " " " du fer par du permanganate.

L'excès de nitrosonaphtol est éliminé par entre les deux dernières phases par du charbon actif. Après l'addition de permanganate, on neutralise la solution avec du lait de chaux. Les teneurs de jus et les solutions sont les suivantes:

	<u>jus d'attaque(g/l)</u>	<u>solutions purifiés(g/l)</u>
Zn	145	144
Cd	0,55	0,0003
Mn	3,5	3,5
Co	0,011	0,0004
Cu	0,09	0,0001
Fe	0,001	0,0002
Ni	0,002	0,0002
Ge	0,00007	0,000005
Sb	0,0004	0,00002
As	0,00002	0,000003

Trois usines d'électrolyse comprennent respectivement 216, 128 et 180 cellules. Un autre avec des densités de courant.

On opère avec des densités de courants de 600A/m<sup>2</sup>. La distance entre les électrodes de même signe est de 70 mm. Les cuves d'électrolyse sont revêtues de P.V.C. Les anodes en plomb contiennent 0,75% d'Argent. Elles mesurent 980x570x10 Millimètres. Leur durée de vie est de dix ans mais tous les trois mois elles sont nettoyées pour enlever les boues manganisifères fixées à leur surface. Les cathodes sont en aluminium à 99,5% et mesurent 1020x600x4mm, la durée de vie d'une cathode est de deux ans à deux et demi, elle est liée à la teneur en fluor de la solution. On s'est aperçu que le refroidissement des cellules jouait sur la pureté de Zinc électrolysé. Malgré les températures atteintes en période d'été, il est nécessaire que les températures d'entrée des solutions(30°) et de sortie (37°) ne subissent pas de grandes variations.

C'est la raison pour laquelle a été construit un système de refroidissement complexe avec tours de refroidissement.

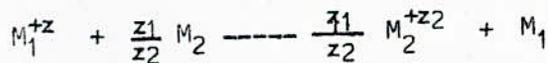
Les solutions sont alimentées avec un mélange de solution neutre et appauvrie contenant 95g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/l et 80g/l de Zinc .On utilise de la glue à raison de 0,15Kg/t deZinc déposé et de carbonate de strantium à raison de 2à 3Kg/T de Zinc déposé.Les cathodes sont enlevées toutes les 24 heures et représentent une production de 150t/jour de Zinc à 99,9978-99,9996% de pureté.La consommation d'énergie est de 3,3KWh/Kg de Zinc. Le rendement de courant est de 92%.

REACTION DE CEMENTATION

-Les réactions de cémentation sont des réactions solide-liquide,Elles ont une grande importance industrielle.

- Cémentation du Cuivre sur le fer métal;
- cémentation de l'or sur de la poudre de Zinc;
- cémentation du Cadmium(à partir de solution d'électrolyse du sulfate de Zinc) sur le Zinc métal.

- REACTION DE BASE:



z<sub>1</sub>: est la valence du métal noble;

z<sub>2</sub>: est la valence du métal actif;

De même pour la cémentation du Cuivre sur le Fer, la réaction s'arrête pour un rapport donné des activités de Cu<sup>2+</sup> et Fe<sup>2+</sup>.



$$E^0 = +0,760 \text{ Volts.}$$

La réaction s'arrête pour  $\frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} > 10^{14,3}$

Or on peut contrôler les activités des ions par des réactions de complexation et par la force ionique de la solution.

GÉNÉTIQUE DE LA RÉACTION DE CÉMENTATION:

Souvent la réaction de cémentation est analogue au dépôt électrolytique. Dans le système cémentation, l'anode et la cathode sont court-circuitées et la densité de courant est, la plupart du temps contrôlée par la décharge des ions métalliques sur des sites cathodiques, cela étant dû à un processus de diffusion (tandis qu'en électrolyse un procédé semblable est rare).

Une analyse détaillée des réactions de cémentation en se référant à la théorie électrochimique nous amène à proposer l'expression:

$$\frac{dc_1}{dc_2} = c_1 \cdot K_0 \left( 1 - \frac{c_2^{z_1/z_2}}{c_1} \exp\left(-z_1 \frac{(E_1^0 - E_2^0)F}{R.T}\right) \right)$$

$c_1$ : concentration de l'ion métal noble  $M_1^{+z_1}$  au moment  $t$ .

$c_2$ : concentration de l'ion métal actif  $M_2^{+z_2}$  au moment  $t$ .

$z_1$ : valence du métal noble.

$z_2$ : valence du métal actif.

$E_1^0$ : potentiel standard de demi-cellule pour  $M_1$ .

$E_2^0$ : potentiel standard de demi-cellule pour  $M_2$ .

$K_0$ : concentration de vitesse, fonction de diffusion, de la distance de diffusion.

$F$ : Faraday.

Le terme négatif du deuxième membre ne devient important que quand il sera supérieur à  $10^{-2}$ .

Dans la plupart des systèmes, les valeurs  $\frac{c_1}{c_2}$  NE permettent pas d'atteindre une valeur importante. Enfin ce n'est que lorsque  $E_1^0 - E_2^0$  est supérieur à 0,5Volts que le terme négatif revêt une certaine importance. Aussi, sans exception les réactions de cémentations apparaissent comme des réactions de première ordre.

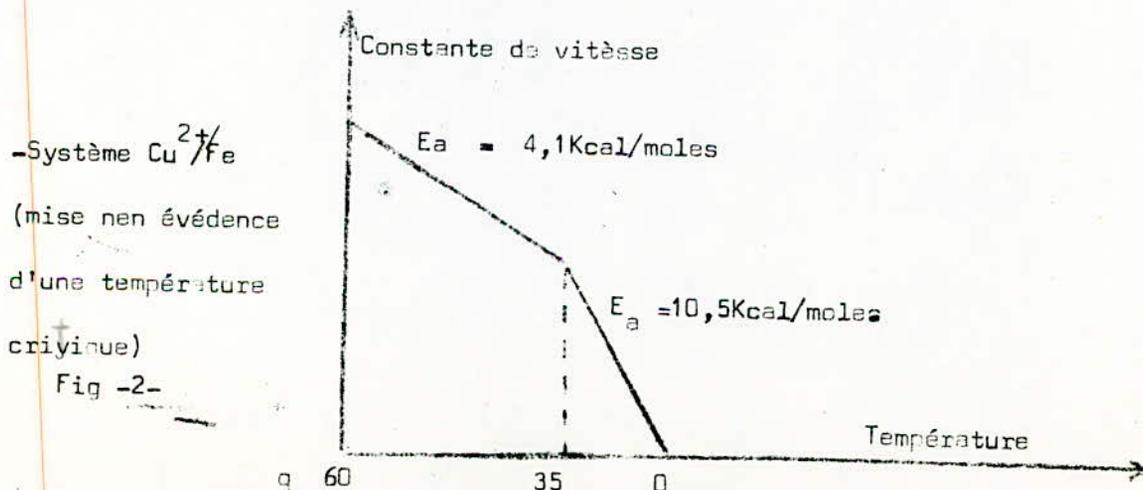
$$\frac{d\delta_1}{dt} = K \cdot \frac{A}{V} \cdot c_1 \quad V: \text{VOLUME de la solution}$$

toute fois cette réaction est plus compliquée qu'elle ne paraît, l'aire du dépôt dépend de la nature de celui-ci; les températures et les concentrations en métal élevées, favorisent les dépôts, à surface spécifique élevée, tandis que les basses températures et les faibles concentrations favorisent les dépôts brillants à grains fins. La constante de vitesse dépend aussi de la surface et en cela même dépôt; au début elle est déterminée par la diffusion à la surface lisse du métal actif. Elle dépend ensuite de la surface rugueuse du dépôt. L'agitation intervient car elle provoque une diminution d'épaisseur de la couche diffuse selon l'expression.

$$\frac{dc_1}{dt} = \frac{D_1}{\delta} \times \frac{A}{V} \times c_1$$

Enfin la constante K dépend de l'énergie d'activation  $E_a$  :

$K = -A \exp(-E_a/RT)$ , pour les réactions contrôlées par diffusion, nous avons  $2 < E_a < 6$  Kcal/mol, tandis que pour des réactions contrôlées chimiquement  $E_a > 10$  Kcal/mol. Pour les systèmes  $Cu^{2+}/Ni$ ,  $Pb^{2+}/Cu$  et  $Cu^{2+}/Fe$ , on observe une température critique à 35°C environ, au-dessus de laquelle la réaction est contrôlée chimiquement, cette discontinuité est attribuée à la nature du dépôt. En effet, dans un bain auquel sont transmis des ultrasons, il n'existe plus de discontinuité de  $E_a$ .



LES RECENTS DEVELOPPEMENTS DE LA METALLURGIE

DU PLOMB-ZINC

Si l'on voulait formuler les soucis des métallurgistes dans le domaine du Plomb et du Zinc, on trouverait en premier lieu leur quasi-obligation de nettoyer les effluents gazeux et liquides, de récupérer le Plomb et le Zinc à partir des résidus non habituels, et de diminuer les températures des fours de fusion. Des améliorations souhaitables intéressent en outre différents stades d'élaboration d'élaboration du métal: meilleure de bismuthisation et décuivrage du Plomb, meilleur dézingage des scories, meilleur raffinage. Enfin, les procédés nouveaux tels que la fusion éclair appliquée à des minerais de Zinc oxydés et la production du Zinc et de soufre à partir de sulfure de Zinc par électrolyse directe paraissent faire l'objet de très récentes études.

LE CUIVRE

Le grillage à mort des minerais complexes; dont l'espérance d'amener le fer à l'état de colcothar  $Fe_2O_3$ , pratiquement insoluble dans l'acide sulfurique (jusqu'à 18%) et même chaud, le cuivre passe à l'état de  $CuO$  qui garde, à chaud, une bonne part de ces propriétés basiques et peut se dissoudre dans la solution acide.

Enfin dans un grillage réalisé sans précautions, l'oxyde de fer trivalent réagit plus au moins comme acide sur l'oxyde de Cuivre pour donner des sortes de spinnelles difficilement solubles, il est nécessaire d'opérer le grillage à une température assez basse pour l'éviter.

VERS  $450^{\circ}C - 480^{\circ}C$  un courant d'air l'échant le minerai peut provoquer une oxydation complète, il apparaît surtout, des sulfates, plus ou moins basiques et du colcothar. Une température un peu plus élevée (inférieure à  $600^{\circ}C$ ) permet de d'avoir l'oxyde de Fer, surtout à l'état insoluble.

Ces basses températures de grillage sont commodes; l'usure de l'appareil est faible, et grâce à la proportion élevée de sulfate, la consommation de l'acide est réduite, pendant le lixivage. Ainsi la solution dissolvante garde longtemps son titre et son activité.

Pratiquement la température du grillage sera d'autant plus élevée que le grain est plus gros. Environ  $430^{\circ}C$ , pour les sulfures cuivreux en grains de diamètre inférieur à un millimètre, et  $679^{\circ}C$  pour un diamètre supérieur à deux millimètres.

Pour accomplir un grillage "sulfatisant", un bon broyage est nécessaire.

Dès  $300^{\circ}C$  le sulfure de cuivre se combine avec l'oxygène pour former le sulfate de cuivre ( $CuSO_4$ ). Celui-ci peut être décomposé: ( $SO_2 + 2 CuO$ ), ou bien être oxydé par un excès d'air: ( $CuO + CuSO_4$ ), mais il peut lui-même réagir sur les sulfures voisins, l'action oxydante se portant sur le soufre et sur le métal.



L'oxyde  $Cu_2O$ , surtout à l'état naissant, passe facilement, grâce à l'air à l'état d'oxyde divalent  $CuO$ . Si la température dépasse  $800^{\circ}C$ , les oxydes de cuivre réagissent sur les sulfures de cuivre, et l'on peut obtenir du cuivre métallique.

L'oxyde de Cuivre bivalent, préparé par déshydratation de l'hydroxyde, à température modérée, se dissout très rapidement dans les acides dilués; celui que l'on obtient en calcinant l'azote ou le sulfate est attaqué beaucoup moins facilement, l'acide doit être concentré et chaud. Il se dissout particulièrement bien dans l'acide chlorhydrique, en présence d'iodure d'ammonium.

L'acide chlorhydrique gazeux attaque les oxydes de Cuivre et les transforme en chlorures. La réaction est totale dès la température ordinaire.

Un mélange d'air et de gaz chlorhydrique passant sur l'oxyde chauffé au rouge le transforme en oxychlorure. Le chlore attaque aussi les oxydes de Cuivre, la transformation en chlorure est totale vers  $700^{\circ}C$ .

Le fluor n'agit pas à froid, mais, au rouge vif, il se combine en donnant une substance noire, fondue, considérée comme un oxyfluorure.

Le sulfate acide de sodium l'attaque vivement même à froid; lorsqu'on broie le mélange dans un mortier d'agate.

#### PRINCIPES DE LIXIVIATION UTILISES

##### -REACTION CHIMIQUE:

-Dissolution d'un sel dans l'eau:



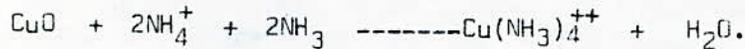
Les minerais naturels qui peuvent être lixiviés de cette manière n'apparaissent que dans les régions désertiques. Un grillage sulfatant conduit également à des solides lixiviables à l'eau.

-Dissolution acide:



La plupart des lixiviations se font par l'acide sulfurique

Dissolution avec formation d'ions complexes:

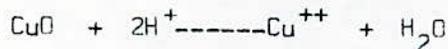


La formation d'ions complexes accroît la solubilité des sels peu solubles.

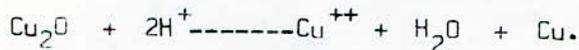
-LIXIVIATION SULFURIQUE:

Les considérations thermodynamique permettent de dresser un tableau résumé, donnant les réactions principales de lixiviation des minerais de Cuivre, par des solutions diluées d'acide sulfurique avec ou sans sulfate ferrique.

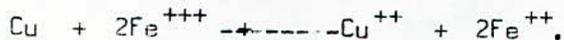
-Dissolution de l'oxyde cuivrique:



-Dissolution de l'oxyde cuivreux avec d'ismutation:



Dissolution du cuivre métallique avec le fer ferrique:



-EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE:

Au cours des dernières années, la technique d'extraction par les solvants organiques a été appliquée aux solutions cuivreuses avec des résultats remarquables. L'extraction liquide-liquide pour le cuivre s'opère par mise en contact de la solution mère impure et peu concentrée avec le solvant organique et sont diluées dans un agitateur-mélangeur, la phase organique est ensuite régénérée par une solution d'acide sulfurique d'environ 100g/l dans laquelle le cuivre est restitué sous forme suffisamment concentré pour subir un électrolyse.

---

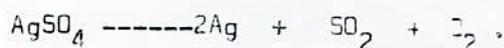
L'ARGENT

-L'oxygène oxyde le sulfure en sulfate aux températures supérieures à 1000°C, réaction utilisée pour les traitements des minerais sulfurés.

La vapeur d'eau réduit le sulfure au-dessus de 400°C dans une réaction complexe:

il se forme l'hydrogène sulfuré, du gaz sulfureux et de l'acide sulfurique dilué et sans action, mais l'acide concentré réagit en donnant du sulfate et du soufre.

Les sulfates d'argent résistent bien au chauffage dans l'air jusqu'à des températures de l'ordre de 800°C. Au dessus ils commencent à se décomposer et la décomposition est totale au-dessus de 1080°C. La réaction;



L'hydrogène réduit le sulfate d'argent dès 25°C, suivant un processus irréversible dont l'énergie d'activation est de 22000 cal/mol. Le mécanisme de cette réaction semble complexe: plusieurs réactions peuvent se produire;



à basse température la première réaction est prédominante; lorsque la température s'élève, la deuxième réaction devient de plus en plus importante, à haute température enfin, la troisième réaction se produit.

En solution dans l'acide sulfurique, le sulfate d'Argent est réduit en Argent par le Cuivre, le Zinc, le Fer et d'autres métaux, il est réduit également par l'oxyde de cuivre monovalent plus facilement qu'en solution neutre; le sulfate ferreux donne de l'Argent et de sulfate ferrique.

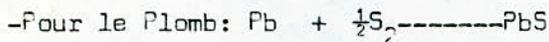
DEUXIEME PARTIE

ETUDE PRATIQUE

LES COMPOSES CONSTITUANT LE MINERAI: Dans 1Kgs on a la composition approchée suivante:

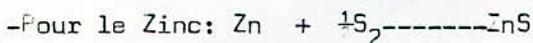
M(Pb) = 221,5 g	-Fer sous forme de sulfure: M = 54,9 g
M(Zn) = 117,8 g	-Soufre sous forme de sulfure: M = 149,2 g
M(Cu) = 99,1 g	-Soufre sous forme de sulfate: M = 11,9 g
M(Fe) = 65,2 g	
M(S) = 17,93g	
M(SiO <sub>2</sub> ) = 200,0 g	
M(BaSO <sub>4</sub> ) = 132,8 g	
M(Ag) = 0,21g	

Vérifions si les éléments Zn, Fe, Pb, Cu, Ag sont à l'état de sulfures



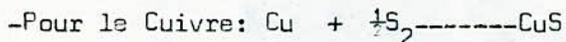
207,2g réagissent avec 32,1g de soufre pour donner 239,3g de PbS

$$221,5g \quad " \quad " \quad X_1 = \frac{221,5 \times 32,1}{207,2} = 34,31g$$



65,4g réagissent avec 32,1g de soufre pour donner 97,5g de ZnS

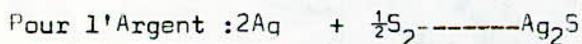
$$117,8g \quad " \quad " \quad X_2 = \frac{32,1 \times 117,8}{65,4} = 57,82g$$



63,55g réagissent avec 32,1g de soufre pour donner 95,65g de CuS

$$9,1g \quad " \quad " \quad X_3 = \frac{9,1 \times 32,1}{63,55} = 4,6g$$

Dans le cas où on a Cu<sub>2</sub>S on aura 2,3g de Soufre.

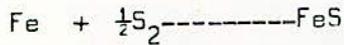


2x107,87g réagissent avec 32,1g de Soufre pour donner 247,84g de Ag<sub>2</sub>S

$$0,21g \quad " \quad " \quad X_4 = \frac{0,21 \times 32,1}{2 \times 107,87} = 0,03g.$$

CHIFFRE

Pour le Fer:



55,85g réagissent avec 32,1g de soufre pour donner FeS

$$54,9\text{g} \quad " \quad X_5 = \frac{54,9 \times 32,1}{55,85} = 31,55\text{g}$$

Dans le cas ou on a formation de FeS<sub>2</sub>, il faut 63,1g de soufre .

Vérifions si la masse de soufre , qui a réagi avec tous les éléments, coïncide avec la masse du soufre du minerai Algerien<sup>n</sup> (POUSOUFA)

$$X_1 + X_2 + X_5 = 123,68\text{g}$$

Suivant les différents composés du minerai on a les masses du soufre suivantes:

$$A_1 = 123,68 + 4,6 + 31,55 = 159,83\text{g}$$

$$A_2 = 123,68 + 4,6 + 63,1 = 191,38\text{g}$$

$$A_3 = 123,68 + 2,3 + 31,55 = 157,53\text{g}$$

$$A_4 = 123,68 + 4,3 + 63,1 = 191,08\text{g}$$

-On remarque que la masse du soufre est légèrement supérieure à celle contenue dans le minerai sous forme de sulfure et en plus on constate qu'il ya 1,19% de soufre sous forme de sulfate dans le minerai, donc probablement on a, certains éléments de minerai, sous forme des sulfates ou d'oxydes, ainsi que la chalcopyrite.

-Toutes les opérations unitaires étant déjà bien connues, il restera à définir:

1 - La température de formation des sulfates et des oxydes à partir de la compositions donnée.

2 - La susceptibilité à la lixiviation des éléments métalliques après grillage.

A cet effet on grillera le minerai sous différentes températures durant une demi-heure.

granulométrie température	1,6mm: 1mm	1mm:0,833mm	0,833mm:0,711mm
450°C	-0,962	1,100	1,710
550°C	0,165	2,590	2,685
625°C	1,625	3,680	3,550
700°C	2,450	3,750	3,665
750°C	3,050	7,680	3,515
800°C	2,950	7,261	2,831
850°C	4,020	8,760	4,730
900°C	4,270	8,870	5,155
950°C	4,440	9,060	5,160

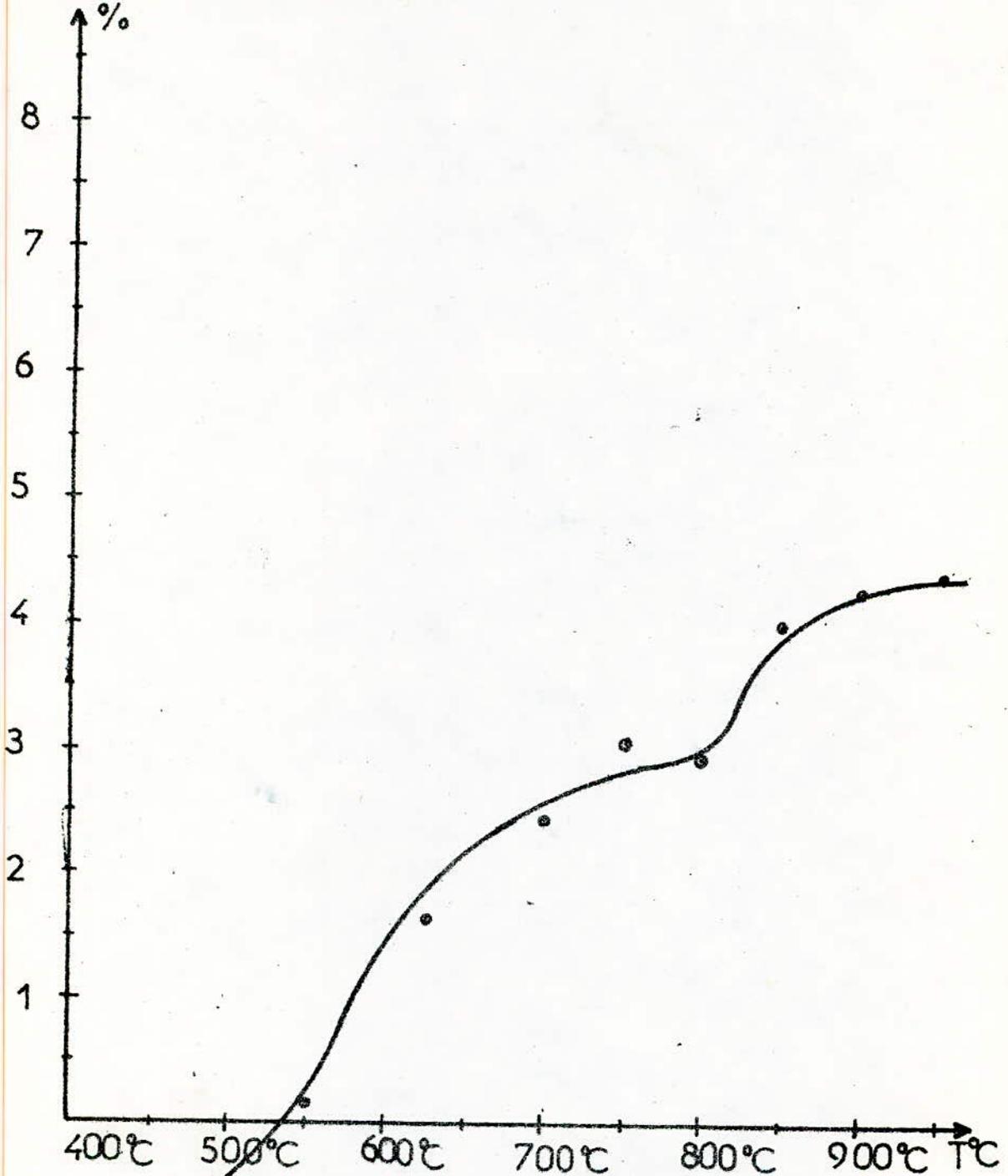
$$N = \frac{m_i - m_f}{m_i};$$

n: degré de transformation

$m_i$ : masse du minerai avant grillage;

$m_f$ : masse du minerai après grillage;

Le grillage des fines pose des problèmes; elles doivent être agglomérées ou griller en suspension pour répondre à la question.

degré de transformation  
%

GRILLAGE DU MINERAL Pb-Zn-Cu  
granulometrie 1,6+1 mm  
fig: 1

**OBSERVATION:**

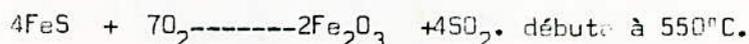
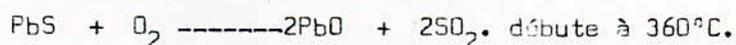
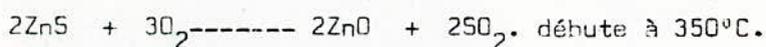
A la température 550°C, une faible quantité de grains prend la couleur rougeâtre, et, cette couleur devient plus marquante à 650°C. Cette couleur indique le phénomène de la décomposition de la pyrite et la formation de l'hématite et d'oxyde de Cuivre. Leur disparition partielle vers 800°C, d'ûe à la formation de spinèlles par la réaction de l'oxyde trivalent plus ou moins acide. sur l'oxyde de Cuivre; ces spinèlles sont difficilement solubles.

-Ayant introduit le minerai à 650°C durant une heure, à la fin du grillage on constate l'apparition de la couleur rougeâtre au niveau de la majorité des grains de minerai ce qui signifie que la quantité d'oxyde de Fer ( hématite) et d'oxyde de Cuivre ont eu lieu.

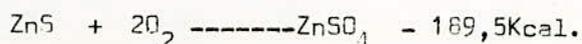
Le minerai contient du fer (sous forme de sulfure et d'oxyde) au cours du chauffage il se forme un composé qui est la ferrite de Zinc,  $Fe_2O_3ZnO$ , dont la dissolution ultérieure nécessite l'emploi d'une solution acide riche et chaude. Un triage magnétique favorise la séparation de l'oxyde de Zinc et de ferrite de Zinc.

**INTERPRETATION DES COURBES:**

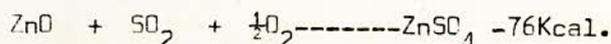
De 550°C à 700°C, l'augmentation du degré de transformation apparaît, ce qui indique que la formation des oxydes par décomposition des sulfures (fig 1-2-3)



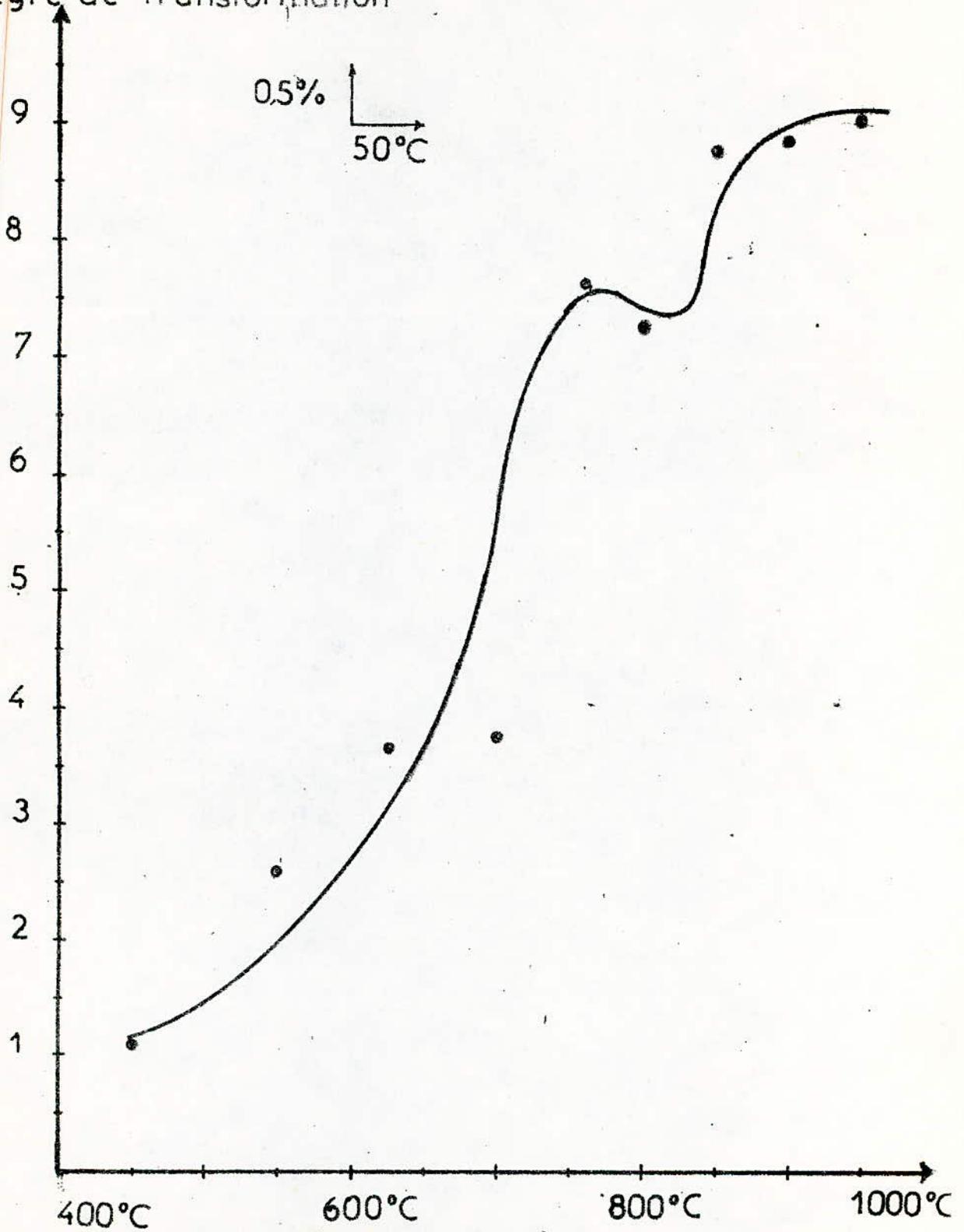
ait bien eu lieu, et supplante celle des sulfates, se produisant après formation de certains oxydes.



à 400°C on a:



degré de transformation



Granulométrie:  $1 \div 0,833 \text{ mm}$ .

fig: 2

Il faut atteindre 950°C, pour que les sulfates de Zinc soient entièrement détruits, bien que la décomposition commence vers 600°C- 700°C.

Une réaction de réduction de Cuivre à l'état natif paraît probable après 800°C:



Une autre réaction, également exothermique se produit:



le sulfate de Plomb est relativement stable, il ne se décompose qu'à partir de 800°C. Tout cela apparaît durant le grillage, telle que entre 700°C et 800°C on observe une diminution du degré de transformation (ce phénomène est bien apparu sur la fig-4) car la formation des sulfates de Plomb est prédominante (les autres sulfates commencent à se décomposer avant 700°C).

Dès qu'on chauffe au-dessus de 800°C le degré de transformation augmente, d'où décomposition des sulfates de Plomb et prédominance des oxydes. (fig-4)

Au niveau de 900°C stabilité approximative du degré de transformation, puisque il reste encore des sulfates n'ayant pu être décomposés.

La présence de Galène PbS, est à proscrire, car il fond vers 1100°C et s'incruste dans les garnissages réfractaires.

Deux solutions sont possibles:

- Opérer en dessous de 400°C, mais il est très difficile de régler exactement une température aussi basse, étant donné que la réaction est fortement exothermique.

- Opérer à température plus élevées, en réglant exactement la distribution de l'air.

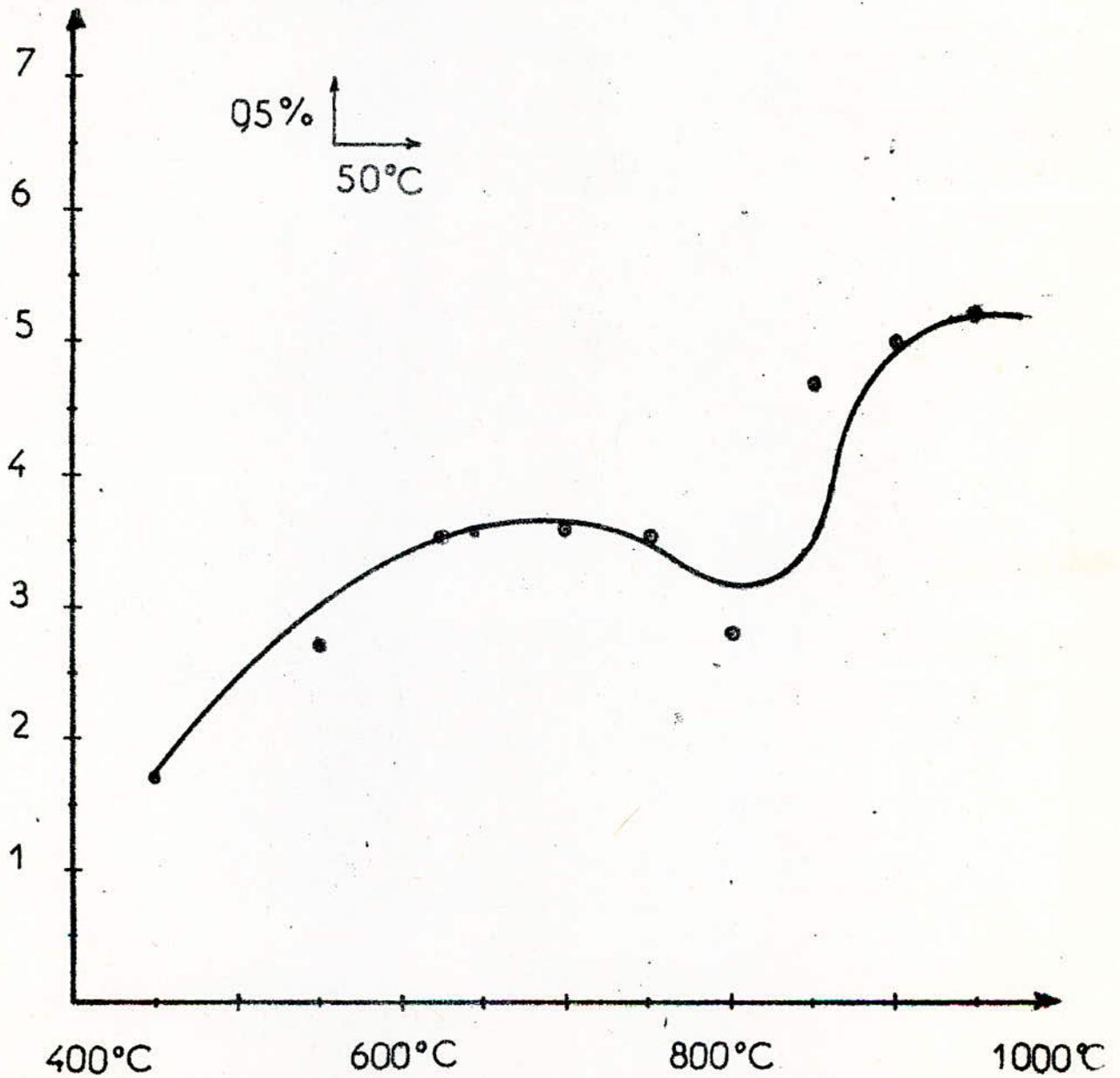
Le degré de transformation atteint à 950°C:

pour les tranches granulométriques suivantes: 1,6mm:1mm 4,44% fig-1.

1mm:0,833mm 9,060% fig-2.

0,833mm:0,711mm 5,160% fig-3.

degré de transformation



Granulométrie : 0,833 + 0,711 mm

fig:3

degré de transformation

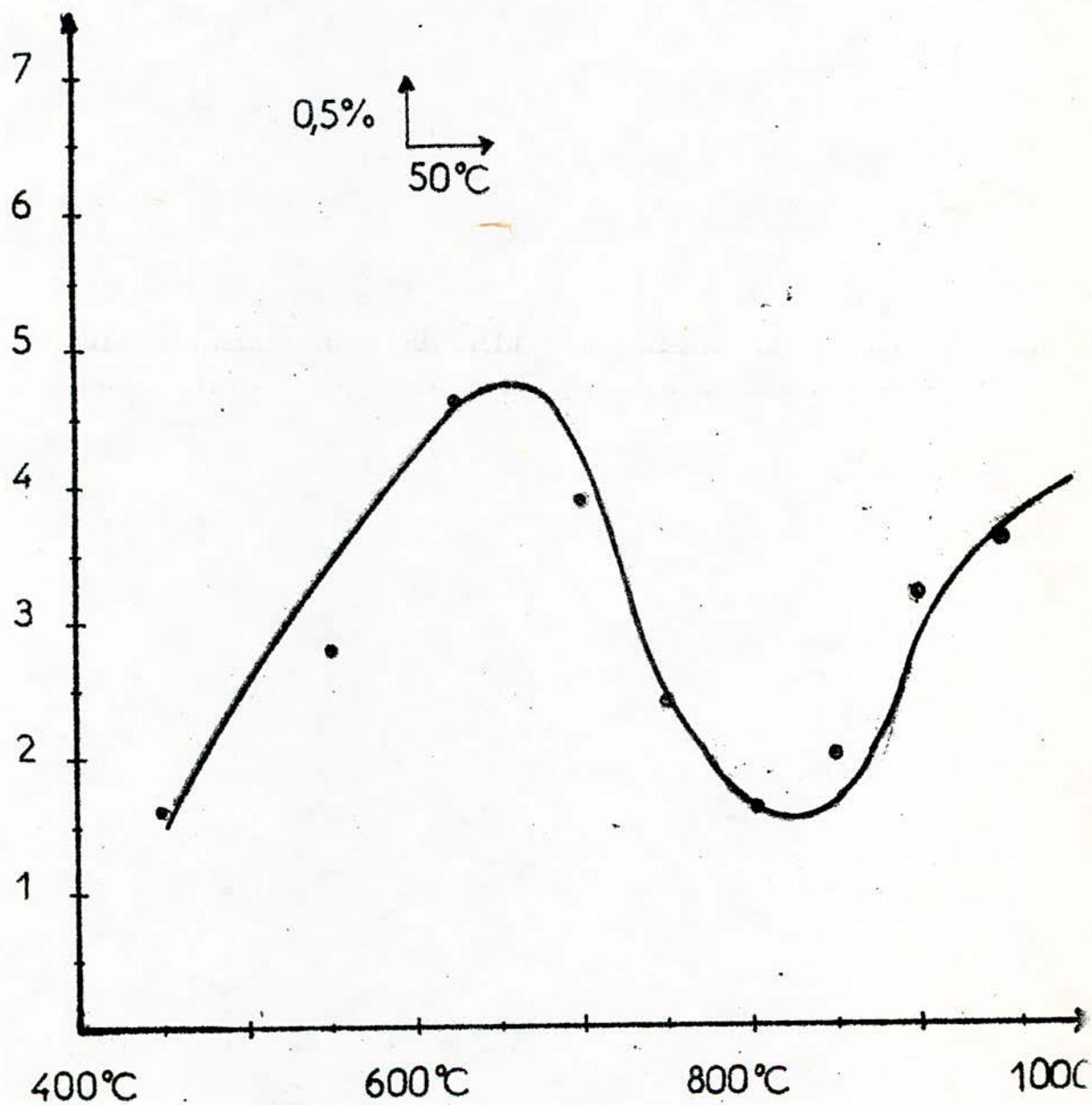
Granulométrie:  $0,400 \div 0,200$  mm

fig: 4

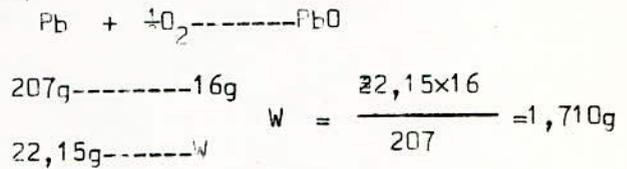
Pour la tranche granulométrique 1,6mm:1mm le degré de transformation est faible ce qui signifie que le minerai ne s'est pas transformé complètement en oxydes. Ceci est dû à la vitesse de diffusion de l'oxygène à travers les grains de 1,6mm:1mm, il faut donc soit augmenter le temps de séjour, soit de réduire la granulométrie et de laisser passer un courant d'air suffisant à l'oxydation du minerai.

Pour la tranche granulométrique de 1mm:0,833mm meilleure oxydation ; formation de tous les oxydes ( degré de transformation à 950°C est égal à 9,060%).

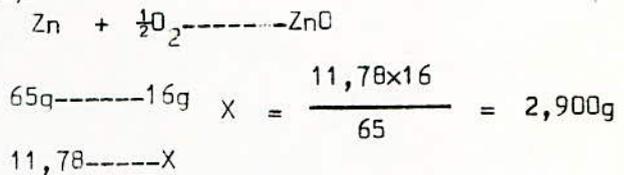
Pour la tranche granulométrique 0,833mm:0,711mm l'oxydation à mort n'est pas atteinte ,le degré de transformation égal à 5,16%; ceci est dû à l'épaisseur du lit, et ne concerne pas la taille des grains. La diffusion, de l'air atmosphérique, à travers la couche du minerai oxydé est difficile et demande un peu de temps, le minerai se trouvant sous cette dernière n'est guère exposé à l'air, d'où une oxydation insuffisante; il faut donc un grillage en suspension car un lit d'une couche fine n'est pas économique.

DETERMINATION DES TENEURS DES OXYDES METALLIQUES APRES GRILLAGE:

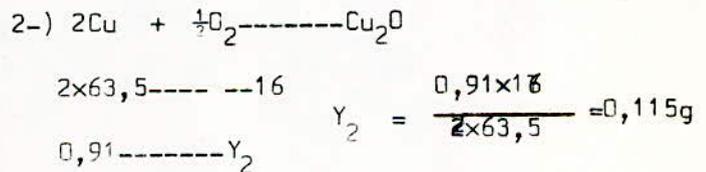
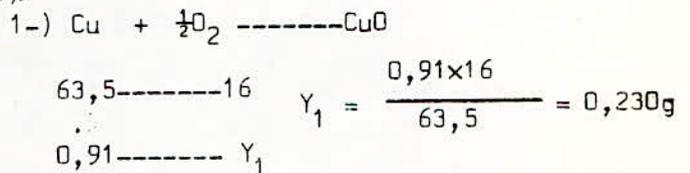
-Pourcentage du Plomb : %Pb = 22,15%



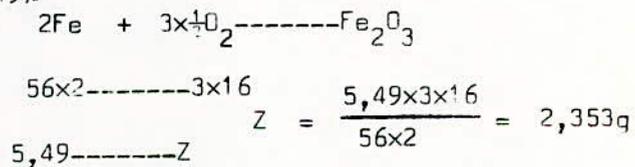
-Pourcentage du Zinc: %Zn = 11,78%



-Pourcentage du Cuivre: %Cu = 0,91%



-Pourcentage du Fer: %Fe = 5,49%



La masse totale en % d'oxygène ayant réagi avec les éléments du minerai sera de:

$$\%M(\text{O}_2) = 1,710 + 2,900 + 0,230 + 2,353 = 7,193$$

$$\%M(\text{O}_2) = 7,078 \quad (\text{dans le cas de } \text{Cu}_2\text{O})$$

La masse du soufre maximum en % se dégageant durant le grillage: %M<sub>S</sub> = 17,93

La masse du minerai grillé, en %, sera 100 - 17,93 + 7,193 = 89,263

((ou 89,148 dans le cas du Cu<sub>2</sub>O))

-1) Pourcentage de l'oxyde de Zinc:

$$\%ZnO = \frac{11,78 + 2,90}{89,263} = 16,45\%$$

-2) Pourcentage de l'oxyde de Cuivre:

$$\%CuO = \frac{10,230 + 0,91}{89,263} = 1,28\%$$

Le pourcentage théorique en oxyde de Zinc et de Cuivre sera:  $16,45 + 1,28 = 17,73$

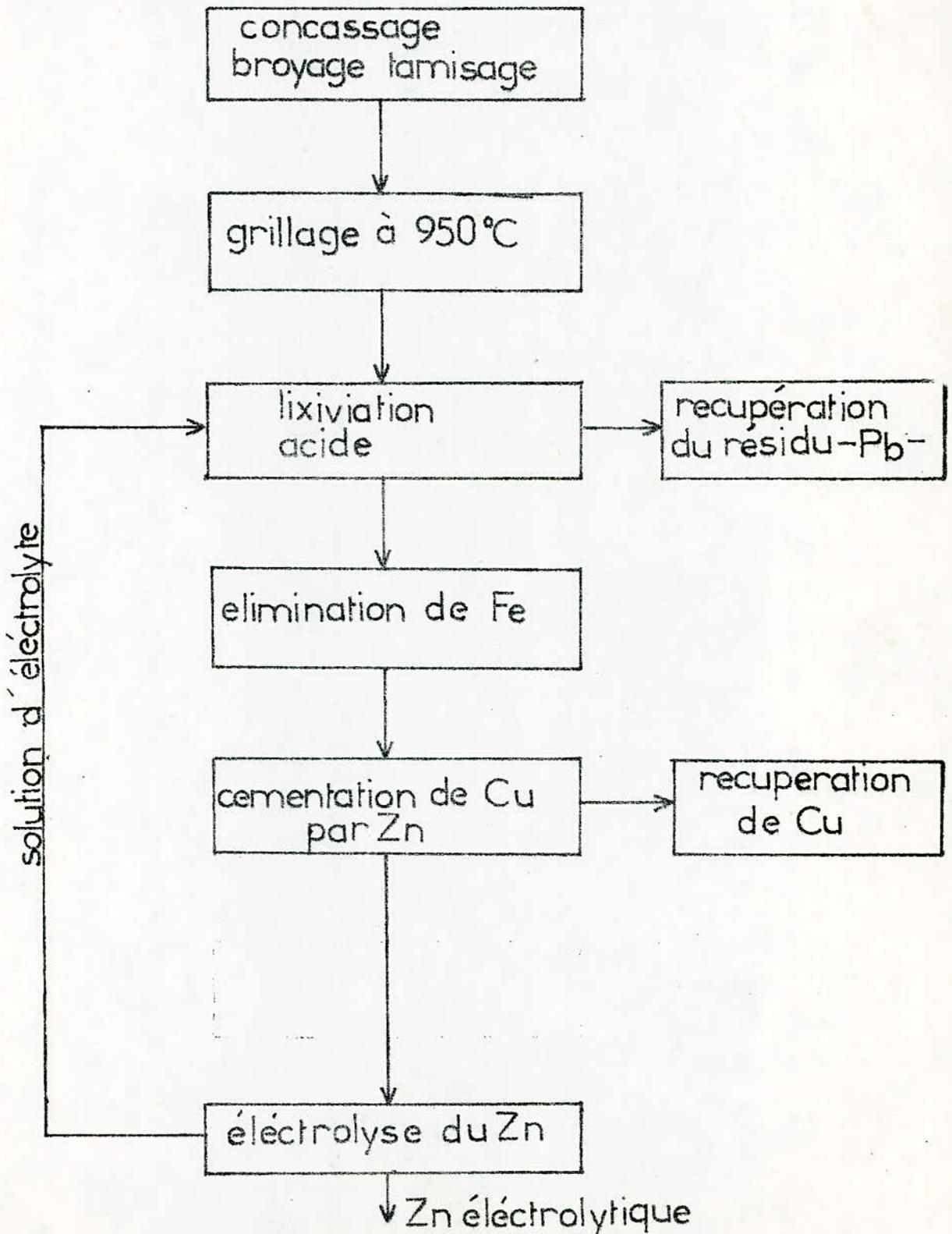
-3) Pourcentage de l'oxyde de Fer:

$$\%Fe_2O_3 = \frac{5,49 + 2,353}{89,263} = 8,79\%$$

$$\%ZnO + \%CuO + \%Fe_2O_3 = 26,53\%$$

$$\%ZnO + \%CuO = 17,73\%$$

# TRAITEMENT HYDROMETALLURGIQUE DU MINERAL Pb-Zn-Cu GRILLE A 950°C



La masse d'eau distillée qu'il faut pour 100g de solution à A% est de  $(100 - 1,04 \times A)$  g. La densité de l'eau distillée est égale à 1.

Le volume d'eau nécessaire pour cette solution sera de  $(100 - 1,04 \times A) \text{ cm}^3$ .

Si on désire avoir une solution à A% , il faudra prendre pour  $0,565 \times A \text{ cm}^3$  de solution à 96%, pour un volume en eau de  $(100 - 1,04 \times A) \text{ cm}^3$ .

- POUR AVOIR une solution de 10%:

$$0,565 \times 10 = 5,65 \text{ cm}^3 \text{ de solution à 96\% pour}$$

$$100 - 10,4 = 89,6 \text{ cm}^3 \text{ d'eau distillée.}$$

- POUR AVOIR une solution à 20%:

$$0,565 \times 20 = 11,3 \text{ cm}^3 \text{ de solution à 96\% pour}$$

$$100 - 20,8 = 79,2 \text{ cm}^3 \text{ d'eau distillée.}$$

- POUR AVOIR une solution à 30%:

$$0,565 \times 30 = 16,95 \text{ cm}^3 \text{ de solution à 96\% pour}$$

$$100 - 31,2 = 68,8 \text{ cm}^3.$$

6- 3 -lixiviation à l'acide sulfurique , $H_2SO_4$  (30%):

tranche granulométrique (mm)	masse de minerai (g)	masse en solution (g)	masse du résidu (g)
1 - 0,833	10	1,8972	8,1828
0,680 - 0,400	10	1,8030	8,1069

Le pourcentage de la masse mise en solution:

tranche granulométrique (mm)	10%	20%	30%
1 - 0,833	8,332	16,264	18,172
0,680 - 0,400	10,233	16,731	18,130

Les valeurs du dernier tableau sont données en pourcentage.

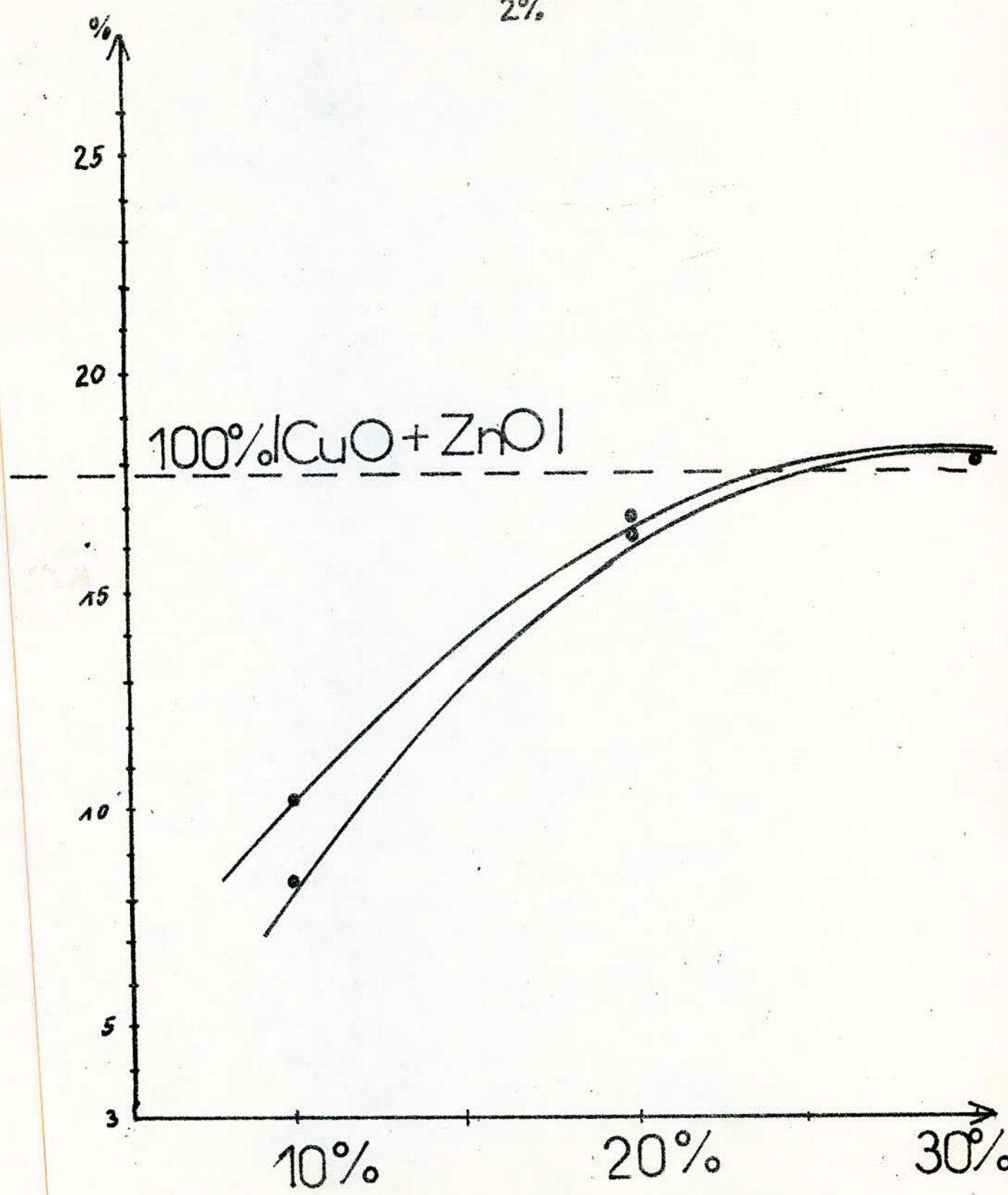
INTERPRETATION DES RESULTATS:

- On remarque sur la courbe que la dissociation s'intensifie avec l'augmentation de la concentration en acide sulfurique.
- Approche des 100%, de (CuO + ZnO), avec une concentration proche de 20%.
- Les conclusions que l'on peut tirer de cette courbe sont limitées, vu les intervalles en concentration importants( écart de 10%)
- A cet effet, on procède à un autre essai, en diminuant cet écart de concentration à 5%.

-DEUXIEME ESSAI:

On a procédé de la même manière que précédemment seulement dans ce cas l'agitateur joue deux rôles : il agit et homogénise la solution et broie les grains du minerai, qui sont réduits jusqu'à une granulométrie inférieure à 1/10 millimètre, ce qui peut avoir une influence sur la vitesse de diffusion de la solution à travers les grains du minerai. Vu la dissociation des sulfates de Zinc et de Cuivre , environs, 700°C, on grille le minerai à cette température dont le but d'avoir le maximum des sulfates, car ils sont plus faciles à dissociés que les oxydes.

48  
1%  
2%



masse en solution en fonction de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
fig: 5

On a estimé l'erreur des travaux pratiques égale à 5% (filtration, calcination)

- Température de grillage est égale à 700°C.

- L'échantillon d'essai pèse 10g.

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	erreur %	masse en solution		masse du résidu	
		g	%	g	%
10%	0,57%	1,15	11,5	8,85	88,5
15%	0,88	1,76	17,6	8,24	82,4
20%	1,03	2,06	20,6	7,94	79,4
25%	0,88	1,76	17,6	8,24	82,4
30%	0,88	1,75	17,5	8,26	82,6

- Les principales réactions qui se produisent durant l'agitation sont:



- Cette dernière ne peut apparaître que dans le cas de concentration élevée supérieure à 18% et chaudes.

- Les sulfates de Plomb et les oxydes de Plomb sont insolubles dans l'acide sulfurique. Il en est de même pour la silice et sulfates de Baryum.

#### INTERPRETATION DES RESULTATS:

- On constate sur la courbe de la figure (6) de lixiviation des oxydes de Zinc et de Cuivre que les 100% en (ZnO + CuO) sont lixiviés à l'acide sulfurique (15%) ((confère figure 6)) avec plus ou moins des sulfates ferriques lixiviés en quantité minime/:



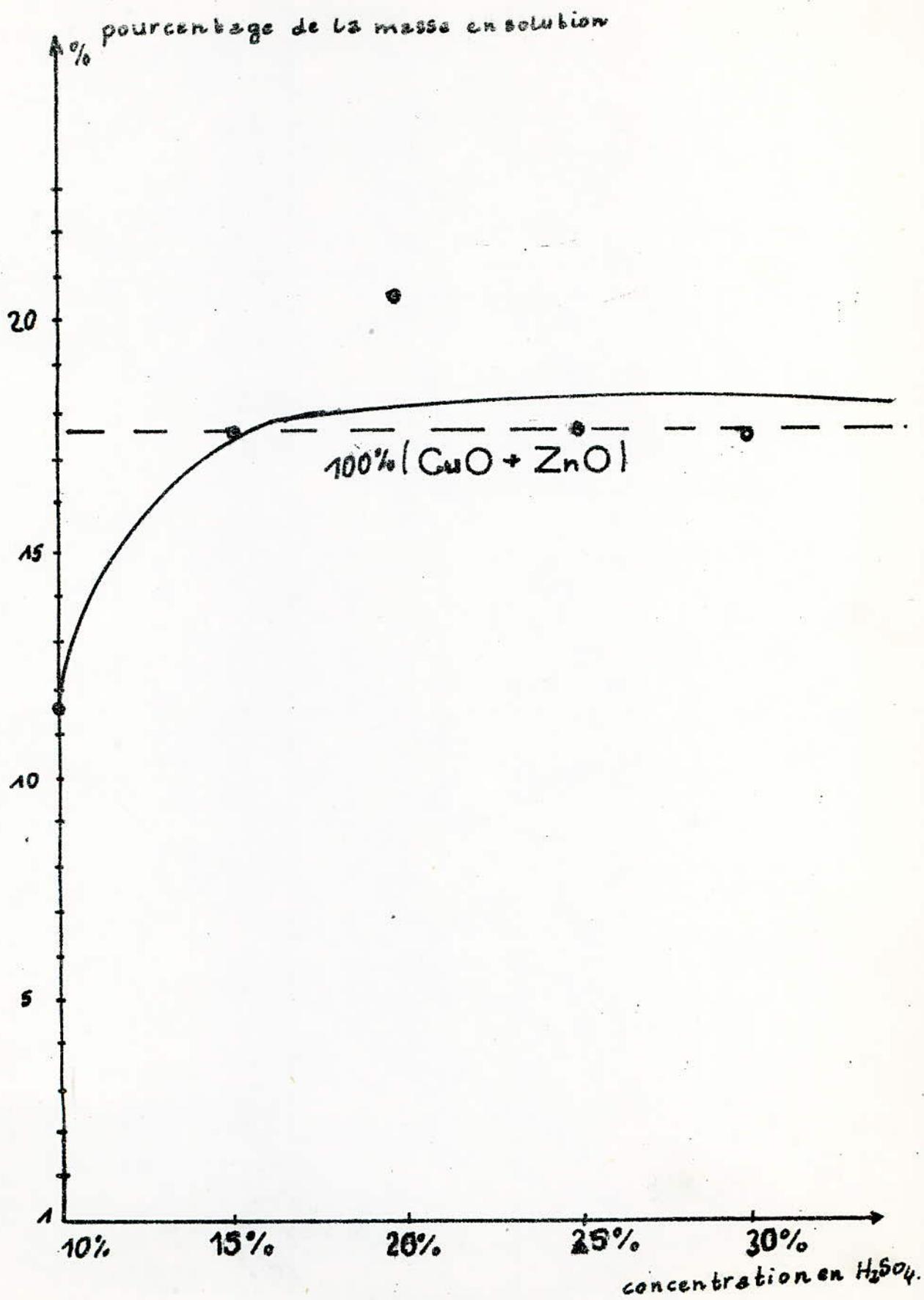


fig.6

D'après les résultats expérimentaux on constate une stabilisation de la masse mise en solution dans l'acide sulfurique  $H_2SO_4$  (15%).

-Vu que cet essai s'effectue à température ambiante et sous pression atmosphérique il ressort également que si on élève la température de la solution, on peut également jouer sur le temps d'agitation.

-Si on varie la température de grillage, on peut jouer sur la quantité d'acide sulfurique à utiliser.

-On observe pour le minerai grillé à  $900^\circ C$ , il faut atteindre une concentration de 20% de  $H_2SO_4$  pour que la masse des oxydes mise en solution, soit maximum.

Dans le cas du minerai grillé à  $700^\circ C$ , il suffît d'utiliser de l'acide sulfurique  $H_2SO_4$  (15%) pour atteindre la solubilisation complète des oxydes et des sulfates de Zinc et de Cuivre. Ensuite, la masse du minerai, mise en solution, reste constante quand la concentration de l'acide sulfurique augmente.

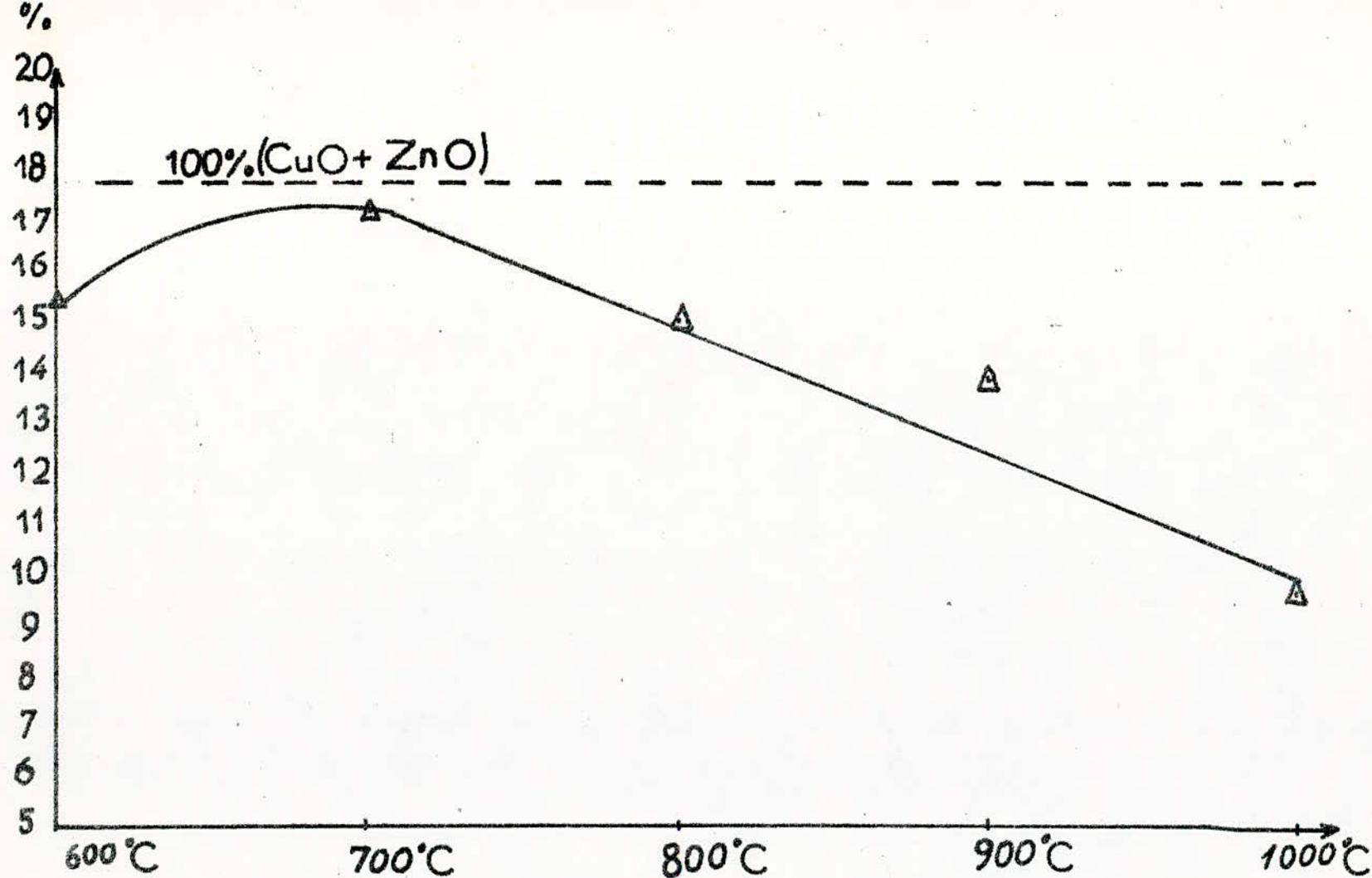
Pour cela on fixera la concentration de l'acide sulfurique à 15% et on étudiera la lixiviation, en fonction de la température de grillage. (Fig 7)

Pourcentage de la masse mise en solution	15,32%	17,22%	15,02%	14,19%	9,82%
température	$600^\circ C$	$700^\circ C$	$800^\circ C$	$900^\circ C$	$1000^\circ C$

On constate que la meilleure lixiviation se réalise à la température  $700^\circ C$

LA TEMPÉRATURE ( $700^\circ C$ ) c'est celle où on peut avoir le maximum des sulfates des quatre métaux en question (Fer, Cuivre, Zinc, Plomb), cette dernière est bien vérifiée par la diminution de degré de transformation au environs de  $700^\circ C$  voir figur 4.

Ces résultats ne nous permettent pas de déterminer les quantités de Zinc, DE Cuivre et de Fer mise en solution ( les sulfates et les oxydes de Plomb étant insolubles dans l'acide sulfurique.)



lixiviation du minerai grillé à différentes

températures 15%  $H_2SO_4$ .

fig: 7

Pour déterminer le pourcentage des masses des métaux mises en solution, on a analysé les solutions après lixiviation, c'est à dire les solutions du troisième essai, du minerai grillé sous différentes températures.

On a obtenu au laboratoire de Boumerdes de l'EREM les résultats suivants

Température	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C
%Zn	9,66%	10,48%	9,72%	9,48%	5,12%
%Cu	0,72%	0,57%	0,3%	0,16%	0,22%
%Fe	1,47%	2,25%	1,57%	1,53%	0,91%

-La meilleure récupération de Zinc est celle du minerai grillé à 700°C, la teneur en Fer maximale à cette température ne pose pas de problème. (Fig 8)

-La récupération du Cuivre est maximale avec une température de grillage de 600°C, le Fer en solution représente 1,47% de sa teneur dans le minerai, à cette température, tandis qu'à 700°C elle est de 2,25%.

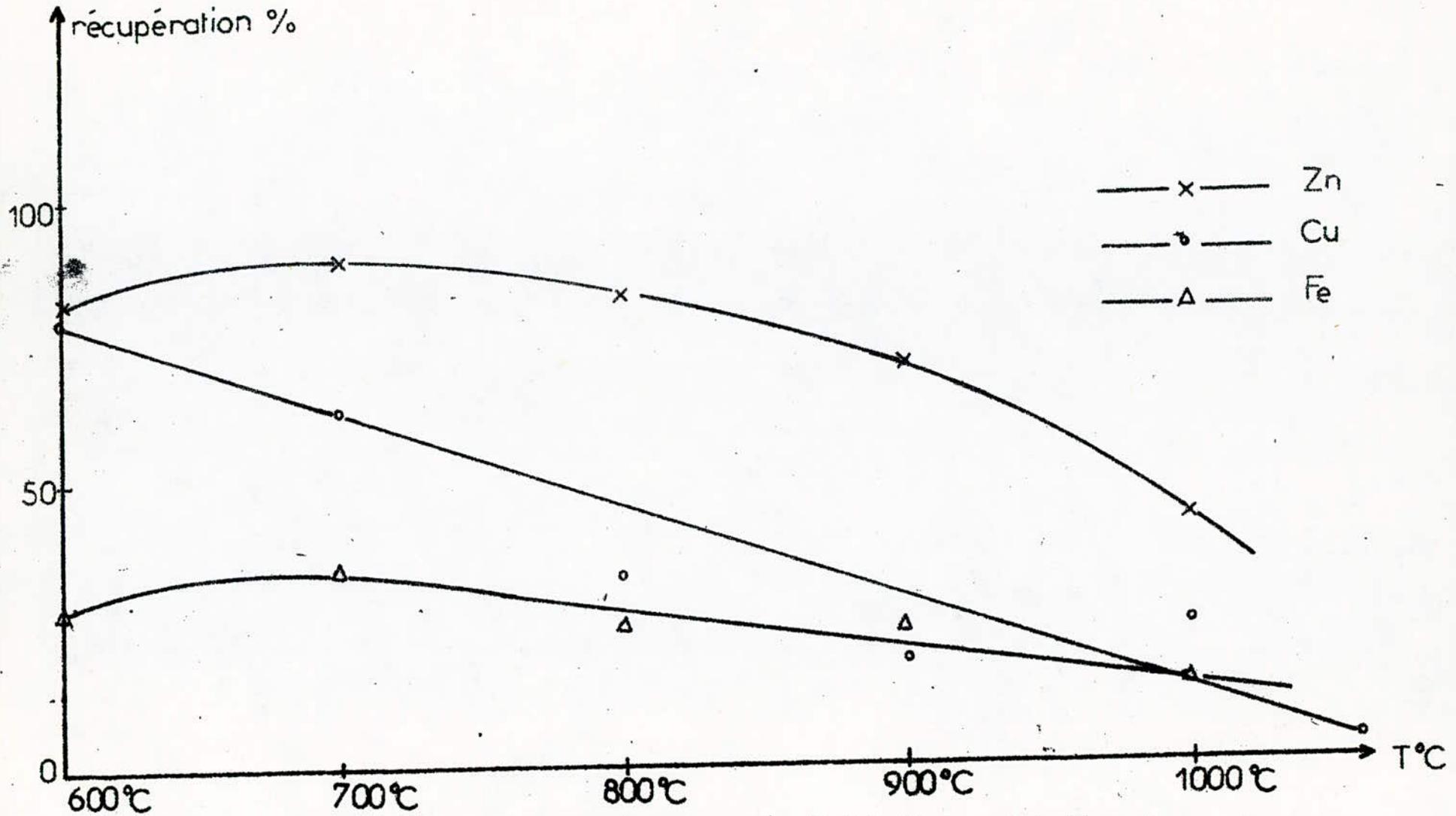
-Vu le fait qu'on ait un minerai Zn-Cu, le choix de la température du grillage dépendra de la valeur économique et des besoins de ces deux métaux.

-La variation de la solubilité de l'oxyde de Fer n'est pas importante car elle varie entre 2,25% et 0,91%, ce qui est facilement éliminé par précipitation en hydrolyse ferrique au moyen du bioxyde de Manganèse:



et l'hydrate Ferrique précipite par hydrolyse du sulfate Ferrique entraînant certaines impuretés.

15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



recuperation des métaux pendant la lixiviation en fonction de température de grillage

fig 38

CONCLUSION

-L'étude du grillage, avec un temps de rétention fixe, indique que la granulométrie peut être comprise entre 1mm (même peut être supérieur de quelques dixième de millimètre) et 0,833.

En lit fluitant, on peut descendre jusqu'à 0,5mm.

\*) Pour les fines elles doivent être grillées en lit en suspension;

\*\*) ou elles subiront l'opération d'agglomération.

Le grillage à haute température présente trois inconvénients:

-1- Risque d'avoir du Cuivre l'état neutre (Cu);

-2- forte probabilité d'avoir de la ferrite de Zinc  $Fe_2O_3$ , ZnO et des spinelles de ferrite de Cuivre qui sont difficilement solubles. Ce qui s'explique par la diminution de la teneur en métal à haute température après lixiviation

-3- plus forte utilisation d'acide sulfurique car on a que des oxydes dans le lixivier.

Le grillage, à haute température, peut être rentable pour le traitement du minerai de Plomb, par voie humide.

À haute température, ils se forment des oxydes de Plomb qui sont plus solubles que les sulfates de Plomb.

- Pour entreprendre une étude plus économique, nous proposons: puisque la décomposition des sulfates de Zinc se produit entre 600°C et 700°C.

\*) Que l'un grillage entre 600°C et 700°C sulfatant, sous pression de gaz sulfurique se fasse.

\*\*) Que la lixiviation se fasse avec une solution faiblement acide.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1- PIERRE Alazy - Métallurgie extractive des métaux non ferreux.
- 2- THOMAS - Métallurgie.
- 3- WETHEREE - HILLETON - En. Mining. U.S.A. 1926 .
- 4- C.CHAUSSIN - G. BILLY. Elatation des meteux.
- 5- HADJADJ. -Thèse de fin d'étude promotion de Juin 1985.
- 6- Technique de l'ingénieur.
- 7- Thèse de fin d'étude de BENABIDOUA promotion de Juin 1985.
- 8- ALEXEEV - Analyse qualitative -Edition de MOUSCOU.
- 9- P.MORLAES et J.C. MORLAES. cours de chimie "Solution aqueuse".

