

المدرسة الوطنية للعلوم الهندسية  
وزارة التعليم و البحث العلمي المكتبة  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE  
BIBLIOTHEQUE

JEX

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT Mines et Metallurgie

## PROJET DE FIN D'ETUDES

### SUJET

Recuperation du Zinc et de  
l'Argent dans les residus  
de lixiviation.

Proposé par :

E N S

Ghazaouet

Etudié par :

DOUIB

Nadir

Dirigé par :

M<sup>d</sup> Elamine

DJEGHLAL

PROMOTION : JUIN 85

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم و البحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT Mines et Metallurgie

**PROJET DE FIN D'ETUDES**

**S U J E T**

Recuperation du Zinc et de  
l'Argent dans les residus  
de lixiviation

Proposé par :

ENS  
CHAZOUE

Etudié par :

DOUIB  
Nadir

Dirigé par :

M. Elamine  
DJEHLAL

PROMOTION : JUIN-85

## ملخص

لقد أجريت أبحاثاً علمية على دراسة إمكانية استخراج الزنك والفضة من مخلفات التصفية الحمضية، واستعملنا طريقة التصفية الحمضية في وسط مخاض مع البيريت وتوصيف الحديد على شكل مركب الجروسيت. وأجريت هذه الطريقة في النهاية نتائج مشجعة. أما الفضة فقد لم يتم استخراجها لأنها على شكل مركب ولا يمكن استخراجها واسترجاعها بسهولة.

## ABSTRACT

In our work, we have studied the problem of recovery of zinc and silver from acid leach residues. We have utilized a process in which residues were leached in hot acid, with neutralisation and precipitation of iron as "JAROSITE" form. At the end we have obtained a good result, but it's difficult to recover a fair proportion of the silver because a quantity of silver in residues is low. However, it's not necessary to recover it.

## RESUME

Nous nous sommes intéressés au problème de récupération du zinc et de l'argent à partir des résidus de lixiviation acide. Nous avons utilisé dans notre étude un procédé de lixiviation en milieu acide à chaud avec neutralisation et précipitation du fer sous forme de "JAROSITE". Nous avons enfin obtenu un résultat encourageant du fait que la majorité du zinc passe en solution, d'où l'obtention d'un bon rendement d'extraction en zinc. Contrairement à l'Ag qui malgré sa précipitation restait toujours sous forme complexe et ne nous permet pas une bonne récupération.

A la mémoire de mon grand-père.

A ma grand-mère.

A mes chers parents.

A mes chers oncles.

A toute ma famille.

A tous les croyants.

A tous ce qui me sont chers.

Je dédie ce modeste travail.

D Nadir

A handwritten signature in dark ink, appearing to be a stylized name, possibly 'Nadir', written over a horizontal line.

\*\*\* R E M E R C I E M E N T S \*\*\*

Au terme de ce travail; je tiens à exprimer ma très vive gratitude à Monsieur DJEGHLAL M<sup>d</sup> Elamine pour sa précieuse aide et la bonne ambiance dans laquelle a été accompli ce travail.

Je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué à ma formation .

J'exprime également ma vive gratitude à l'ensemble du laboratoire central et du laboratoire de lixiviation continu de l'unité d'électrolyse de GHAZAOUET, particulièrement messieurs: AZIZ, chef du laboratoire central, SBAA, KAMEL OUDJDI, NEZAR ; BELPACHIR Ainsi que messieurs DERAZ, et HEROUAT.

Je tiens également à remercier les membres de jury qui m'honorent de juger ce modeste travail.

Mon expression à tous ceux qui ont contribué à l'élaboration de ce projet particulièrement : DJELLALA Elhadj , MOURAD BOUZEGHRANE, BOUFASSA et MOHAMED .

-- S O M M A I R E --

PREAMBULE	
INTRODUCTION -----	1
A- PARTIE THEORIQUE.	
CHAPITRE - I - PROCEDE D'ELABORATION DU ZINC -----	3
-1- Grillage -----	4
-2 - Préparation de la solution sulfate de Zinc -----	4
a- Pulpage -----	4
b- Lixiviation neutre -- -----	7
c- Lixiviation acide -----	11
-3 -Purification -----	14
a- Purification à chaud - -----	14
b-Purification à froid -----	14
-4- Circuit d'electrolyse - -----	16
a- Préparation de l'electrolyte et circuit electrolyse-	16
b- Électrolyse de Zinc - -----	16
CHAPITRE - II - PROCEDE DE RECUPERATION DU ZINC ET DE L'ARGENT	
A PARTIR DES RESIDUS DE LIXIVIATION -----	18
-1- Definition du problème -----	18
-2- Traitement des résidus -----	20
2-1- Traitement des résidus par voie sèche -----	21
2-1-1- Traitement au four WAELEZ -----	21
2-1-2- Traitement des résidus dans <sup>un</sup> Cubilot-----	22
2-2- Traitement des résidus par voie humide -----	22
2-2-1- Procédé dit à l'hématite -----	23
2-2-2- Procédé dit à la Goethite -----	23
2-2-3- Procédé dit à la Jarosite -----	25
2-3- Procédé d'elaboration choisi -----	27
2-3-1- Théorie du procédé dit à la Jarosite -----	28
2-3-2- Opération de la précipitation du fer sous forme "Jarosite" -----	29
2-3-3- Récupération du Zinc en employant 2 stades de précipitation à la "Jarosite" -----	30
2-3-4- Application du procédé pour la récupération du Pb et de l'Ag -----	31

2-3-4- Application du procédé pour la récupération du Pb et de l'Ag-----	31
---	----

B- PARTIE EXPERIMENTALE.

CHAPITRE -I- ANALYSE DU RESIDU -----	32
-1- Analyse chimique -----	32
-2- Analyse spectrales-----	34
-3- Analyse aux R.X-----	35
-4- Autres analyses -----	39
-4-1- Analyse du grillé -----	39
-4-2- Analyse du résidu d'un point de vue teneur en eau -----	40
-4-3- Analyse de la densité -----	40
CHAPITRE -II- RECUPERATION DU ZINC A PARTIR DES RESIDUS DE LIXIVIATION -----	42
-1- Choix du procédé -----	42
-2- Application du procédé Jarosite dans le procédé d'élaboration du Zinc -----	42
-3- Préparation de l'échantillon -----	43
-4- Méthodologie -----	43
-4-1- Eut recherché -----	43
-4-2- Réactifs utilisés -----	44
-4-3- Appareillage utilisé -----	44
-4-4- Déroulement d'une expérience -----	46
-4-5- Paramètres étudiés -----	46
-4-5-1- Influence de la concentration -----	47
-4-5-2- Influence de la température -----	51
-4-5-3- Influence du temps par une attaque à chaud -----	53
-4-5-4- Influence du temps par une attaque à froid -----	54
Choix d'un schéma de lixiviation acide à chaud avec précipitation à la Jarosite -----	58

-4-6- Récupération de l'Argent à partir des résidus----	60
-4-6-1-Mise en solution de l'Argent -----	60
-4-6-2-Déroulement d'une expérience -----	60
-4-6-3- Valorisation de l'Ag -----	60

C O N C L U S I O N -----	63
---------------------------	----

A N N E X E ..



## PREAMBULE

La métallurgie du Zinc repose essentiellement sur l'oxydation du minerai sulfuré à haute température, l'oxyde obtenu est traité soit par voie thermique qui a connue son application depuis longtemps, soit par voie hydrométallurgique qui n'a connu son application qu'au début de ce siècle.

En effet la production électrolytique de Zinc avec anodes insolubles a été mis au point pour la première fois par " l'ANACONDA - COMPANY " aux Etats-Unis et ceci en 1916.

En Europe la première société qui a mis en marche le procédé électrolytique était la société de la vieille montagne en Belgique et qui a abordé la production industrielle en 1921.

L'obtention d'un Zinc très pur a permis à ce procédé de se développer très vite, aussi il permet de traiter des minerais complexes et des minerais pauvres dont le traitement par voie thermique est très difficile.

INTRODUCTION

L'élaboration du Zinc à l'usine de Ghazaouet se fait par voie électrolytique.

Le concentré subit un grillage dans un four à lit fluidisé afin d'oxyder les sulfures de Zinc.

Le grillé est soumis à un lavage acide dans le but de faire passer la plus grande quantité de Zinc possible en solution; La solution obtenue purifiée puis électrolysée avec anodes insolubles.

L'une des difficultés principales rencontrées dans cette Unité est le passage d'une quantité importante de Zn dans les résidus.

Les conditions de travail utilisées dans cette Unité ne permettent la dissolution du Zn que lorsqu'il est sous forme d'oxyde ou de sulfate mais restant insoluble lorsqu'il est sous forme de ferrite ou de sulfure. Dans les conditions normales de grillage par le procédé de fluidisation, le fer présent dans les minerais se trouve sous forme de ferrites (  $\text{FeO} \cdot \text{ZnO}$  ) insolubles dans des conditions normales d'attaque, entraînant avec elles une partie importante de Zinc qui passe dans les résidus insolubles. Ces résidus contiennent en plus des ferrites de Zinc, les sulfures de Zinc ainsi que les sulfates de Pb et les métaux précieux.

Dans le cadre de notre sujet, nous nous sommes intéressés à la récupération du Zinc et de l'Ag à partir des boues de lixiviation.

Nous nous sommes proposés d'appliquer la méthode à la Jarosité qui est la plus adaptable au procédé actuel, qui comparé aux autres procédés

présente beaucoup d'avantages à savoir :

- Un coût d'investissement faible.
- Un coût de réactifs d'attaque moindres.
- Des installations annexes simples et adéquats répondant aux exigences du complexe.

En plus et vu la quantité importante de résidus à traiter, il était intéressant de se pencher sur ce problème de récupération surtout avec sa production annuelle actuelle, on prévoit l'extension de certaines installations de l'usine et donc une production plus grande.

Notre travail comporte deux (2) parties :

- Une partie théorique comprenant 2 Chapitres, le chapitre I consacré à l'élaboration du Zinc par voie électrolytique, le chapitre II consacré à la base théorique de notre étude, c'est à dire la méthode de récupération.

- Une partie expérimentale : comprenant aussi deux (2) chapitres Le chapitre I consacré à une analyse complète du résidu, le chapitre II consacré à la méthode expérimentale de récupération avec les résultats et leurs interprétations, et enfin nous terminerons notre travail par une conclusion suivie d'une annexe.

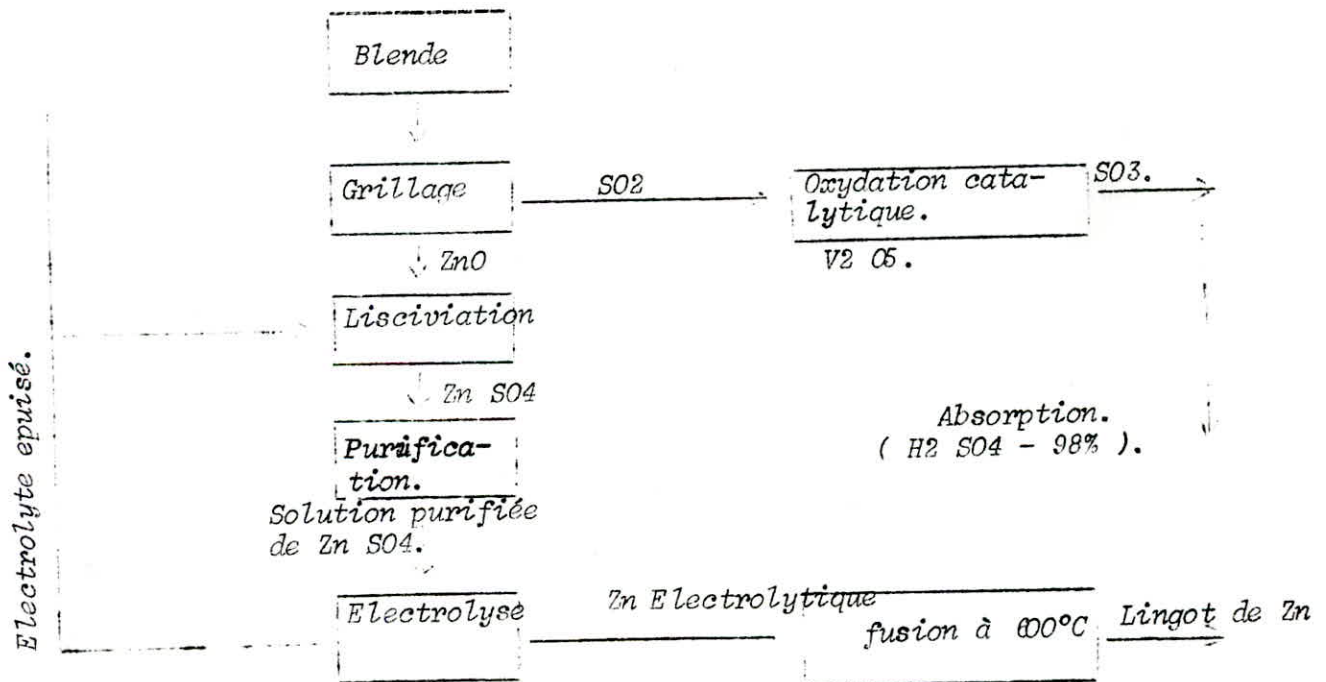
F Procédé d'élaboration du Zinc :

- A- Aperçu général :

La préparation du Zinc par voie humide a connu un bon développement par rapport à celui préparé par voie Thermique. Le procédé Thermique est beaucoup plus délicat pour le zinc que pour les autres métaux, aussi la voie humide permet d'exploiter les gisements complexes de Zinc dont le traitement par voie thermique serait difficile, de même que le métal obtenu par voie humide est plus pur que celui obtenu par voie thermique.

Le Zinc du minerai est dissout sous forme de sulfate après l'avoir transformé en oxyde par grillage. La solution obtenue est purifiée puis électrolysée avec anodes insolubles.

Le principe général de l'obtention de Zinc à GHAZOUET est présenté comme suit :

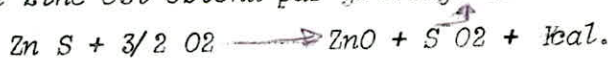


Procédé électrolytique pour obtenir le Zn à Ghazouet :

1- Grillage : Préparation de l'Oscyde de Zinc :

- La blende est grillée dans un four à lit fluidisé de capacité 300 t/jour à une température allant de 950 à 960°C environ.

L'oscydede zinc est obtenu par grillage de la blende selon la réaction suivante:

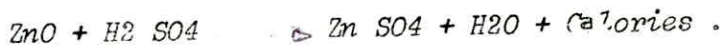


L'anhydride sulfurique est transformé en anhydride sulfurique par oscydation de V2 O5 qui est transformé en H2 SO4 ( à 98 % ) par absorption . La production journalière est de 270 Tonnes environ.

2- Préparation de la solution sulfate de zinc :

a - Pulpage :

Après le grillage du minerai, l'oscyde de zinc, formé est stocké dans deux silos de 3000 Tonnes chacun avant d'être envoyé dans l'une des deux cuves de pulpage. L'oscyde de zinc est attaqué par une solution d'acide sulfurique dilué ( appelé acide de tête ), titrant 10 à 20g H2 SO4/2 ), permettant l'obtention d'une pulpe. ZnO est soluble dans H2 SO4 dilué suivant la réaction :



Les composés tels que les ferrites de zinc ( Fe2 O3, ZnO ) et certains silicates sont insolubles dans l'acide dilué, et leur présence à comme conséquence la diminution du rendement de mise en solution de zinc. La présence de ZnS due à un grillage imparfait gêne l'oscydation, du fer ferrique en fer ferreux.

$MnO_2$  au niveau des cuves de l'acide de tête. <sup>en fer</sup> Du fer ferrique ferreux, il est donc indispensable d'ajouter le

a-1- Cuve de Pulpage :

Le grillé ( $ZnO$ ) est partiellement attaqué par  $H_2SO_4$  dilué ( 10 à 20g/e ) dans une cuve de  $25m^3$ . Le grillé avec l'acide est mélangé à l'aide d'un agitateur pour éviter le dépôt de solides. A la sortie de la cuve 20 à 30% de  $ZnO$  est transformé en  $ZnSO_4$ .

a-2- Cuve de Mélange :

Elle reçoit l'acide de tête, l'over-flow de lisciviation acide, le filtrat des filtres relatifs et le retour cellule, le ph varie de 4,45 à 5 la solution sortie de la cuve de pulpage est envoyé à l'aide d'une pompe vers un hydrocyclone là où il s'effectue une 1ere séparation ( Solide-Solution ), les particules supérieures à 75 sont envoyés au broyeur, quand aux particules très fines sont entraînés dans les 4 cuves de lisciviation neutre. l'hydrocyclone règle la bonne marche de toute la lisciviation. Pour un faible débit, tout solution admise dans l'hydrocyclone coule dans le broyeur à très fort débit on risque de boucher la partie inférieure et par conséquent renvoyer toutes les grosses particules dans les cuves de lisciviation neutre. Dans ce cas on aura une oxydation imparfaite et donc une perte en zinc sous forme de  $ZnO$ .

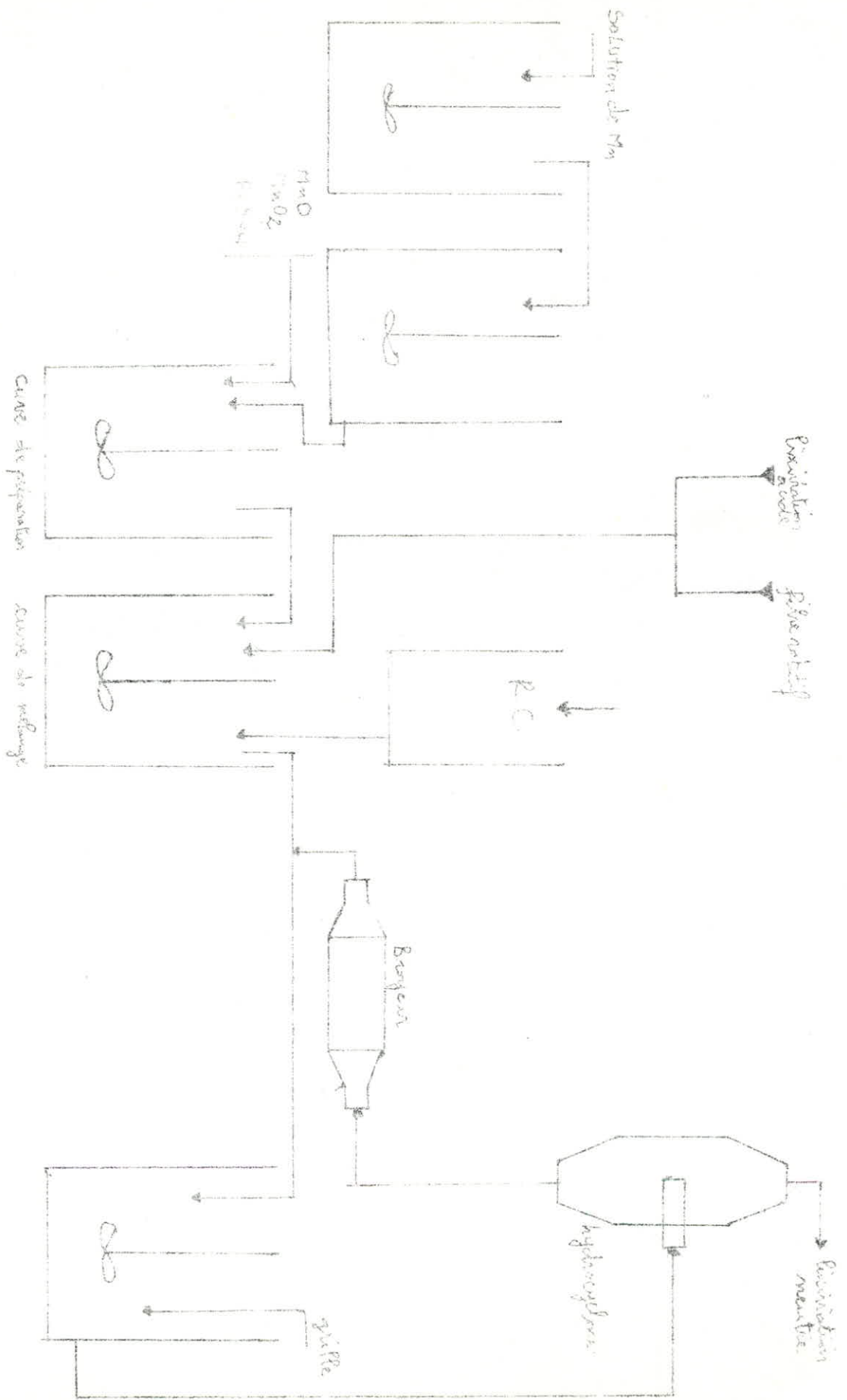


Fig: 1

Pulpage

b- Lisciviation neutre :

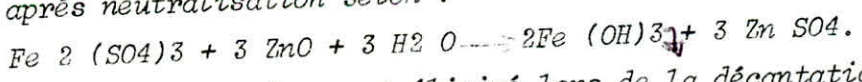
La pulpe obtenue si-dessus est attaquée par une solution d'acide ( titrant 160 à 180 g/l d'H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> ) appelé acide de tête. La mise en solution se fait dans 4 Cuves de 25 M<sup>3</sup> chacune placées en cascades. L'injection de l'air avec un débit de 1,2 à 1,5 Kg/m<sup>2</sup> déterminé un mouvement ascendant de la pulpe et oxyde le fer ferreux en fer ferrique qui se précipite sous forme d'hydroxyde en entraînant avec lui des éléments nuisibles comme A<sub>s</sub>, S<sub>P</sub>, et G<sub>E</sub>, donc la lisciviation neutre permet de mettre en solution le maximum de zinc soluble dans une solution faiblement acide et entraîné le maximum d'impuretés. La réaction ayant lieu est la suivante .



Lors de cette opération l'oxyde de zinc est partiellement dissout et demeurant insolubles les composés du Pb, du fer et de l'arsenic UN mauvais grillage, donc risque d'avoir une quantité importante de Zns qui est un puissant reducteur et gêne donc l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique, dans cette situation on doit ajouter du M<sub>n</sub> O<sub>2</sub> dans la cuve de melange selon la réaction suivante :



est hydrolysé après neutralisation selon :



Le précipité d'hydroxyde ferrique est éliminé lors de la décantation neutre A la sortie de la 4ème cuve de la lisciviation neutre le pH est compris entre 5, 1 et 5, 2. La solution doit passer dans deux décanteurs. Pour assurer une bonne décantation on ajoute à la sortie de la 4ème cuve un flocculant. La décantation se fait dans deux décanteurs. L'overflow ou ( surverse ) est destiné à la purification, l'underflow ( sous-verse ) est soutiré à l'aide d'une pompe pour être soumis à une autre lisciviation plus acide .+!!!!!!.....



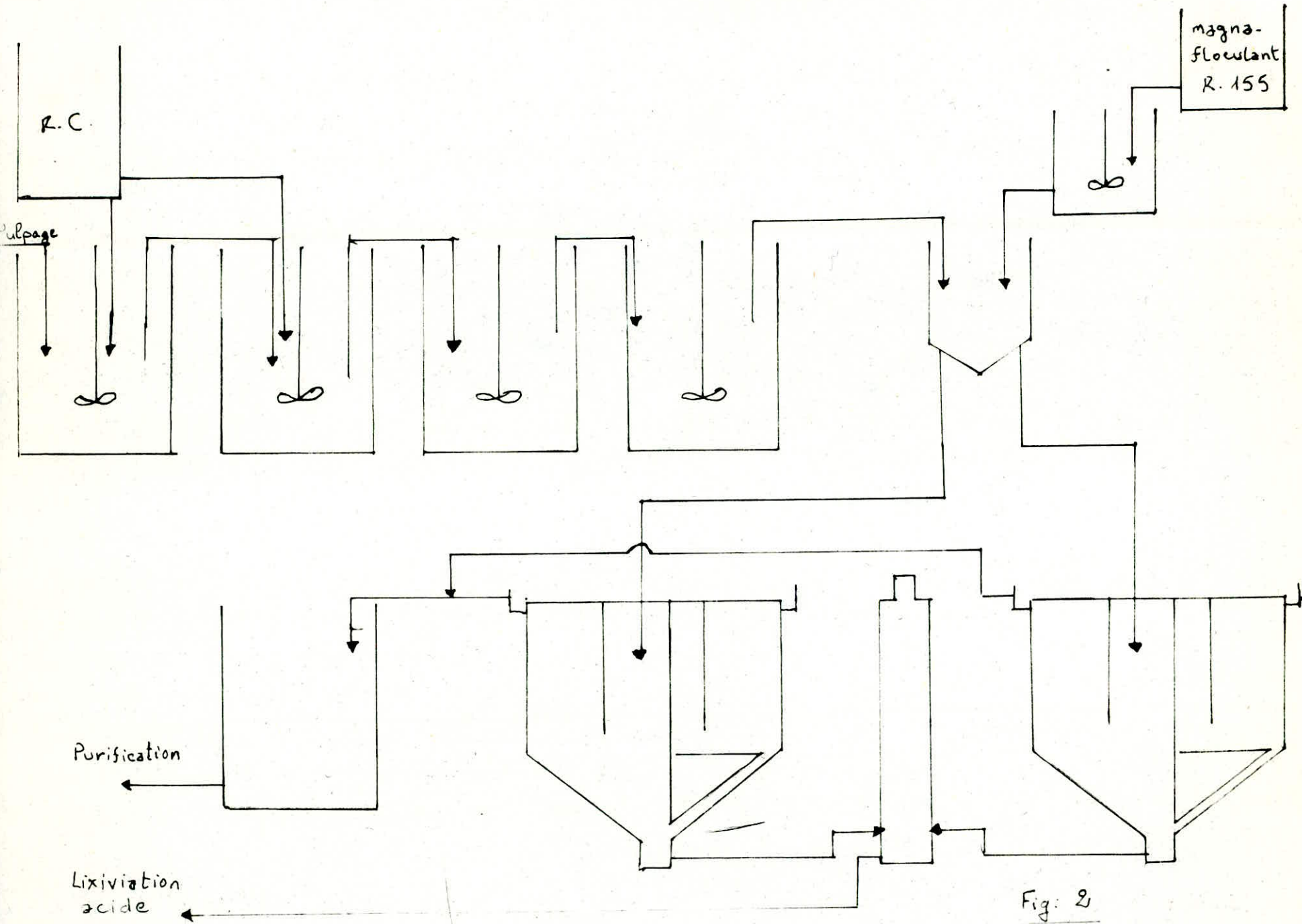


Fig: 2

Lixiviation - neutre

+.....Comportement des impuretés à la lixiviation neutre :

+ Le fer (Fe) : En neutralisant l'acide d'attaque par le grillé le fer s'hydrolyse ( $\text{Ph} > 2,2$ ) et précipite quasi-complètement en entraînant les autres impuretés par adsorption.

+ Le cuivre (Cu) : Principal sous forme d'oxyde  $\text{CuO}$  précipite en partie sous forme d'hydroxyde alors que l'excédent reste en solution. Les précipités sont entraînés par le  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

+ Le Cd et le Ni :

Ils passent en solution car leur précipitation sous forme d'hydroxyde n'a lieu que pour un  $\text{Ph} > 8$  pour le Cd et un  $\text{Ph} > 7$  pour le Ni.

+ Le Co sous forme de  $\text{Co}_2\text{O}_3$  :

Les seuls trivalentes de Co sont très instables et se transforment en  $\text{CoSO}_4$ . Le Co passe en solution:

+ Le Ge : Il est oxydé en  $\text{GeO}_2$  hydraté - La lixiviation précipite le Ge sous forme de  $\text{H}_2\text{GeO}_3$  et le Ge est entraîné par le  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

+ L'AS :  $\text{As}_2\text{O}_3$  se transforme en  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  ou arséniate pour la plus part qui précipitent avec le  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

+ Le Sb : Il est bien éliminé sous forme de  $\text{Sb}(\text{OH})_3$ .

+ Le Mn : Il reste en solution :

+ Le Se et Te : Ils sont très nocifs pour l'électrolyse ils précipitent sous forme d'hydroxydes et seront entraînés par le  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

+ La Silice : Si  $\text{O}_2$  est insoluble et une partie de silicates précipite sous forme de silice colloïdale et est entraînée par  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .



+ Le Pb : Les sels de valence quatre sont réduits aux sels bivalents  $Pb^{++}$  pour donner  $Pb SO_4$  qui est insoluble.

+ Le Ba : Il ne doit pas dépasser le 1% dans le grillé sous forme de  $B a O$ . Il précipite sous forme de  $B a SO_4$  et peut causer le blocage des décantours s'il est en grande quantité

Le Mercure : Hg : Très néfaste pour la purification, il doit être éliminé au four de grillage. S'il existe dans le grillé on doit travailler à un  $P_H$  plus neutre à la lixiviation pour éviter son passage à la purification.

C- Lixiviation Acide :

Le minerai partiellement attaqué est traité une seconde fois dans 4 Cuves plus acide. La Lixiviation complète donc la mise en solution, on y récupère 18 % de Zn. Elle est basée sur le même principe que la lixiviation neutre avec addition du retour cellule, injection d'air et l'addition du flocculant à la 4<sup>ème</sup> Cuve pour permettre une bonne décantation. L'overflow est acheminé vers la cuve de mélange là où on ajoute aussi du retour cellule, du  $H_2O_2$ , du  $NH_3$  et du  $FeSO_4$  afin d'être ensuite destinée à la tête de la lixiviation neutre et donc sert comme acide de tête. L'underflow est soutiré par une pompe vers deux filtres rotatifs. La boue est lavée à l'aide de l'eau (60°C) afin de récupérer le maximum de zinc dans le filtrat le filtrat est acheminé vers la cuve de mélange, et la boue qu'on appelle résidu est versée dans une benne puis elle est pris pour être stocker à l'extérieur de l'usine.

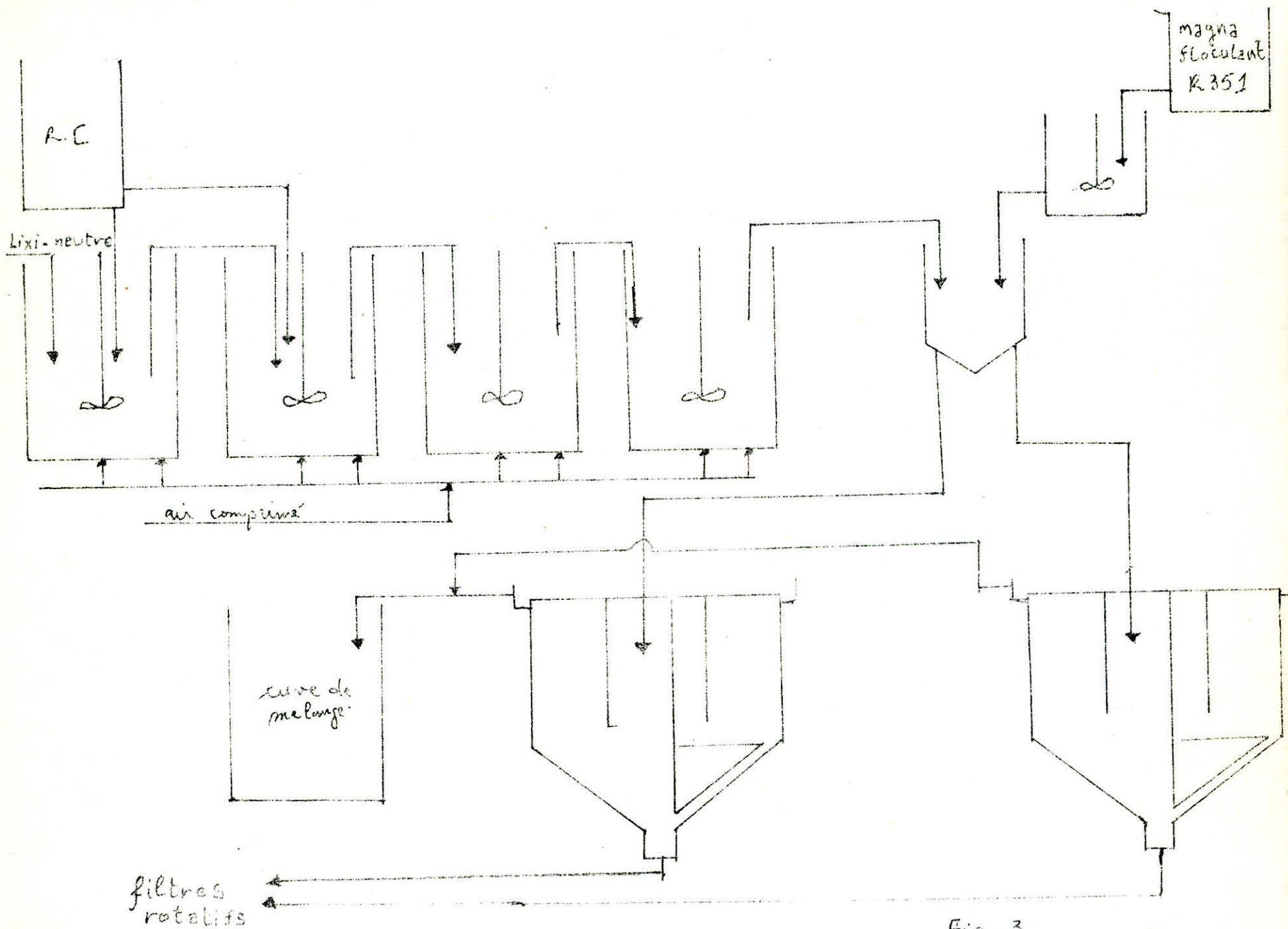
. Comportement de quelques impuretés à la lixiviation acide :

Le Fe :  $Fe(OH)_3$  va se transformer partiellement en  $Fe(SO_4)_3$  qui repasse à la tête de lixiviation ou il est plus utile.

Le cuivre : Il sera remis en solution sous forme de  $CuSO_4$ .

Le Pb : Il restera insoluble.

Le Ge et l'AS : Passent partiellement en solution.



Lixiviation-acide

Fig-3

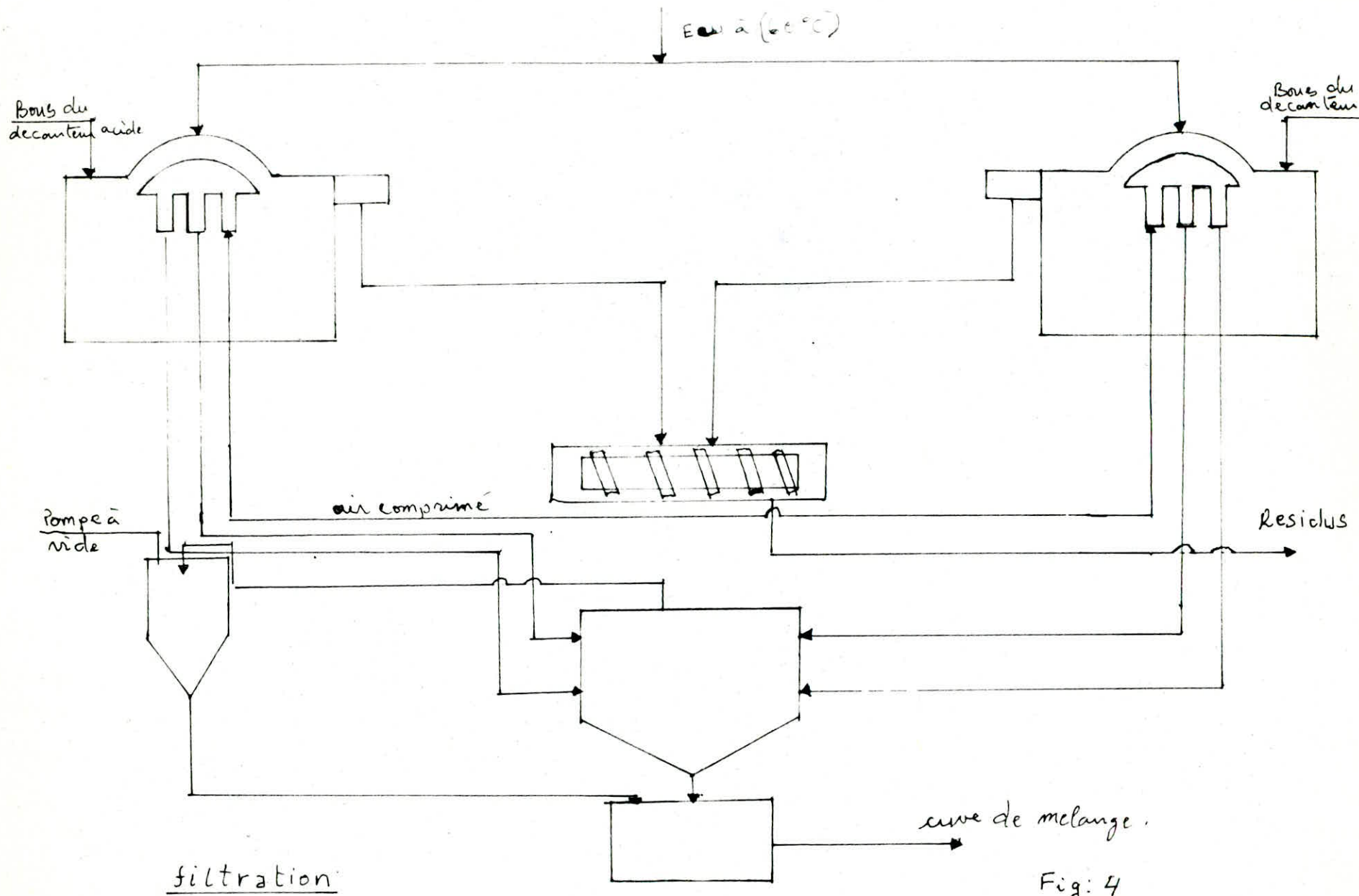


Fig: 4

3 - Purification :

L'overfloui de la lixiviation neutre est impur pour être soumis à l'électrolyse, donc il faut éliminer certains éléments susceptibles d'être déposés avant le Zinc. Ces impuretés sont éliminés sous forme de ciment. La purification se déroule en deux stades, purification chaud et purification à froid.

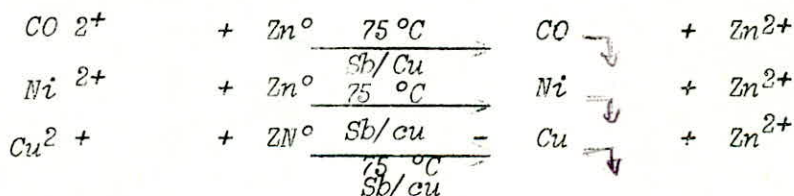
a-Purification à Chaud :

La purification à chaud permet l'élimination de la plus grande partie d'impuretés telles que : le Ni, Co, Cd, As, Sb, Ge, Sn, Tl, en présence du cuivre et de l'antimoine on ajoute de la poudre de zinc et à une température égale à environ 75 °C les impuretés comme le Cu, Co, Ni et Cd sont cémentés. L'antimoine est mis en solution d'après la réaction suivante :



La présence de l'antimoine dans les solutions est effectivement indispensable pour pouvoir éliminer le Co soit par électrodéposition soit par cémentation.

La cémentation du Co, Ni, et Cu se fait comme suit.



b- Purification à Froid :

La purification à froid permet l'élimination des impuretés qui ne sont pas totalement éliminés comme le Te et le Cd. Par ajout de poudre de zinc seule le Cd est cémenté à une température de 72°C.

La cémentation se déroule comme l'indique la réaction suivante :



La solution purifiée et stockée dans 3 Taysks où décantent les sels basiques. cette solution acidifiée est ensuite pompée vers le circuit d'électrolyse.

4° : Circuit electrolyse :

a - Préparation de l'électrolyte et circuit electrolyse :

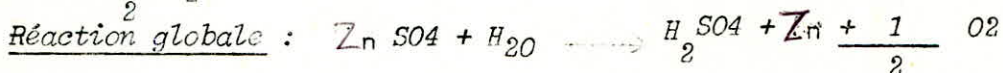
La solution purifiée, acidifiée additionnée au retour cellule avant epuïsement est refroidie à l'aide de 4 aéroréfrigérants, et ceci jusqu'à une température de 35° à 28°C, car une température plus élevée favorise une adhérence insuffisante et donc redissolution d'une partie importante de zinc. Cette solution alimente 288 cellules disposés en 12 rangées de 24 cellules chacune.

Chaque cellule contient 40 cathodes en Al et 41 anodes en plomb argentifère pour les protéger contre la corrosion. A cause des dégagements de vapeur d'acides qui font mal aux yeux. On ajoute du jus de réglise qui forme avec l'électrolyte des mousses au dessus de ces cellules et donc retiennent les vapeurs acides.

b- Electrolyse de Zinc :

L'électrolyse du Zinc qui s'effectue en milieu acide consiste à la déposition de  $Zn^{2+}$  à la cathode tandis que les ions  $OH^-$  réagissent à l'anode.

Réactions de Base :



Le Zn se forme à la cathode et le  $MnO_2$  se dépose à l'anode.



Minerai grillé

Acide de tête (10 à 20 gH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/l)

Pulpage.

Lessivage neutre

Floculant

PH= 5, 1-5, 2

décantation neutre.

Lessivage acide

Floculant

PH 2,5 → 3

Décantation Acide

Lavage avec de l'eau.

à 60°C

Filtration.

Boues stockées

Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Cu SO<sub>4</sub>.

Poudre de Zinc

Purification à chaud T°=75°C.

Ciments de Co, Ni, Cu et..... Cd.

Filtration

Vers pulpage.

Poudre de Zinc.

Purification à froid T°= 72°C.

3 Tanks de stockage-solution purifiée

Electrolyse

Zinc Electrolytique.

Fusion à 600°C.

lingot de Zinc

CHAPITRE - II

PROCEDE DE RECUPERATION DU

Zinc ET DE L'Argent A PARTIR DES

RESIDUS DE LIXIVIATION

8°88°

IF- Procédé de Récupération du Zinc et d'Ag A partir des lisciviation:

1- Définition du Problème : Les residus de l'hydrometallurgie du zinc ( insolubles de la lisciviation acide ) présentent un problème un problème qui peut être considéré comme un problème prépondérant qui conduit à la création d'un stockage . Cette solution ne peut être maintenue indéfiniment .Donc il faut envisager des procédés pour valoriser les éléments contenus dans ce résidu tout en produisant un nouveau résidu facilement stockable dans l'environnement.

pour revenir à l'origine du problème c'est à dire l'origine de ce résidu nous pouvons signaler plusieurs causes qui sont derrières ce problème :

comme la matière grillée n'est pas constituée du ZnO, pur, dans la pratique le procédé n'est pas aussi simple, et on peut classer les composés présents dans la matière grillée en plusieurs groupes.

1)- Les composés de Zinc facilement solubles dans  $H_2SO_4$  dilué, ils comprennent en leur lieu le ZnO, de plus le grillé peut contenir un peu de  $ZnSO_4$ .

2)- Les composés solubles autres que le zinc dans  $H_2SO_4$  dilué, on peut citer tous les composés comprenant un grand nombre d'éléments tels que Co, Cu, Cd, As, Sb, Mn, Ni, .....

3) Les composés qui ne sont pas solubles dans  $H_2SO_4$  dilué, ils comprennent un grand nombre d'éléments tel que Pb, Ag, Ca, Si, Etc.....et se trouvent sous forme, de :  $PbSO_4$ ,  $AgCl$ ,  $CaSO_4$ ,  $SiO_2$ , etc.....

4)- Les composés de zinc qui ne sont pas solubles dans  $H_2 SO_4$  dilué le principal composé de ce type est la ferrite de zinc ( $Fe_2 O_3 \cdot ZnO$ ) il y a aussi les aluminats, les silicates et les sulfures de zinc. Durant le traitement, les composés mentionnés (1), (2) et (3) posent peu de problèmes;

- Les composés du groupe (1) se dissolvent facilement.

- Les composés du groupe (2) se dissolvent et entrent en solution de sulfate de zinc, les composés de certains éléments ( $Mg$ ,  $Mn$ ) ne sont pas très gênants, tandis que les composés d'autres éléments ( $Co$ ,  $Cu$ ,  $Sb$ ,  $Ge$ ,  $As$ ) sont extrêmement perturbateurs et doivent être éliminés à la purification.

- Les composés du groupe (3) ne se dissolvent pas et sont déchargés comme résidus de lixiviation.

- Les composés du groupe (4) sont insolubles donc ils causent des problèmes néfastes à la lixiviation, ce qui provoque une grande perte de zinc dans les résidus.

- A Ghazaguet les résidus ont une teneur moyenne en zinc allant de 18 à 20 %. Dans cette unité on ne fait pas le traitement de ces résidus et on les stocke à l'extérieur.

Le thème de notre travail consiste à la récupération du zinc à partir de ces résidus et d'augmenter le taux de récupération dans toute l'usine.

## 2- Traitement des Residus :

Les problèmes à la lixiviation sont causés par les composés insolubles et principalement par les ferrites de zinc.

Puisque la lixiviation est effectuée dans des conditions relativement données, ceci en laissant en solution l'oxyde de zinc, mais pas les ferrites de zinc, la matière solide restante contiendra encore une teneur importante en zinc et lors entraînant une grande perte de zinc, ce qui diminue le rendement d'extraction. Si la lixiviation est effectuée dans des conditions plus sévères, telle que l'oxyde de zinc et les ferrites de zinc se dissolvent, on obtiendra une solution contenant une grande quantité de fer et d'autres éléments non désirés.

Donc on doit trouver une solution qui permet de précipiter le fer mis en solution lors d'une attaque acide dans des conditions très sévères. A Ghazouet comme il a été cité dans le chapitre précédent, l'attaque du grillé se fait dans des conditions ne permettant de mettre en solution que le zinc soluble ( $ZnO$ ) on obtient un résidu d'une teneur de 18 à 20% en zinc constitué essentiellement de ferrite de zinc : ainsi l'utilisation des minerais riches en fer conduit à des résidus de plus en plus riches en zinc donc à des rendements d'extraction du zinc de plus en plus mauvais suite à la formation des ferrites de zinc .

Il est donc intéressant de trouver un procédé de lixiviation.

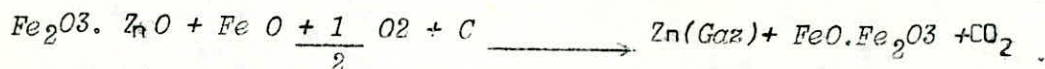
De façon à mettre en solution le maximum de zinc donc à augmenter le rendement d'extraction de zinc tout en évitant la mise en solution du fer et des autres impuretés ou du moins éviter leur passage dans la solution électrolytique de  $Zn SO_4$ . Ainsi plusieurs procédés ont été mis au point pour le traitement des résidus de lixiviation, ce qui permet d'avoir un très bon rendement d'extraction du Zinc.

Ces résidus étaient, jusqu'à ces dernières années traités par voie sèche dans des fours tournants ou dans des four à cuves. Actuellement il est envisagé un procédé hydrométallurgique pour traiter ces résidus de lixiviation

IF-2-1- Traitement des Résidus par voie sèche 2-1-1- Traitement au four WAELEZ on utilise ce procédé dans les usines combinant le plomb-zinc, après l'avoir subi un séchage les résidus de lixiviation sont traités en présence de poussières de coke dans un four tournant marchant en continu .

L'alimentation se fait à la partie haute du four et se déplace vers le bas sous forme de scories.

Dans la 1ère zone la charge sèche à une température de 1050 à 1100°C la charge pénètre dans la zone de volatilsation où elle s'enflamme et là on a réduction des composés de zinc et volatilsation du Pb dans la 3ème zone les scories se refroidissent en chauffant l'air entrant.



Les oxydes volatilisés sont séparés dans des filtres à marche ils contiennent 50-55 % de zinc et 10-15% de Pb.

Ils sont mis en solution par l'électrolyte de retour cellule.

#### 2-1-2- Traitement des résidus dans <sup>un</sup> cubilot :

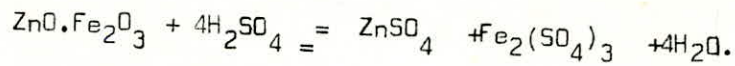
Après les avoir sécher dans un four rotatif; les résidus de lixiviation sont agglomérés à chaud avec une petite quantité de poussières de coke en boulets mélangés avec du coke sont chargés dans un four à cuves. Pour pouvoir avoir un laitier fusible on ajoute à la charge du calcaire et de la silice. Le vent préchauffé est soufflé dans le cubilot à une température de 400 à 500°C où le Pb est à l'état d'oxyde et le Zn à l'état de vapeur sont volatilisés. Après avoir être refroidi, les oxydes de Pb et de zinc sont mis en solution en présence d'une solution d'électrolyte de retour cellule.

Le mélange d'oxydes de Pb et de zinc à une composition comparable à celle des oxydes de WAELEZ.

#### II-2-2- Traitement des Résidus par voie Humide :

Les procédés par voie sèche sont anciens et le développement de l'hydrometallurgie du zinc a mis au point des procédés de traitement par voie humide qui permettent l'obtention de bons rendements en zinc. Ces procédés comprennent deux étapes :.

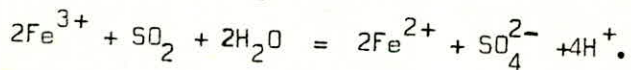
a) -L'attaque par l'acide relativement concentré et à chaud ce qui permet la mise en solution des ferrites de zinc selon la réaction suivante :



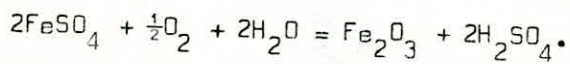
b) -Précipitation du fer sous forme facilement filtrable ; car le fer dissout à la lixiviation acide ne peut être éliminé par simple neutralisation et l'oxide formé à des caractéristiques de filtration médiocres. pour cela il été envisagé plusieurs procédés pour précipiter le fer .

#### II-2-2-1 Procédé dit à l'hématite: ( $\times \text{Fe}_2\text{O}_3$ )

Le procédé a été mis en œuvre pour la première fois au Japon en 1972. La lixiviation est particulière à ce procédé car elle se fait en milieu reducteur en présence de  $\text{SO}_2$  qui réduit le fer à l'état divalent :



Le fer est précipité à  $200^\circ\text{C}$  sous 18 atm d'oxygène.



#### II-2-2-2 : Procédé dit à la goëthite: ( $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ ou $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

Ce procédé se fait en trois étapes: Réduction, neutralisation et oxydation.

##### a) -Réduction:

La solution provenant de la lixiviation acide à chaud est réduite dans des cuves agitées à  $95^\circ\text{C}$  par de la blende crue avec précipitation du soufre élémentaire retournant au fluogrillage.

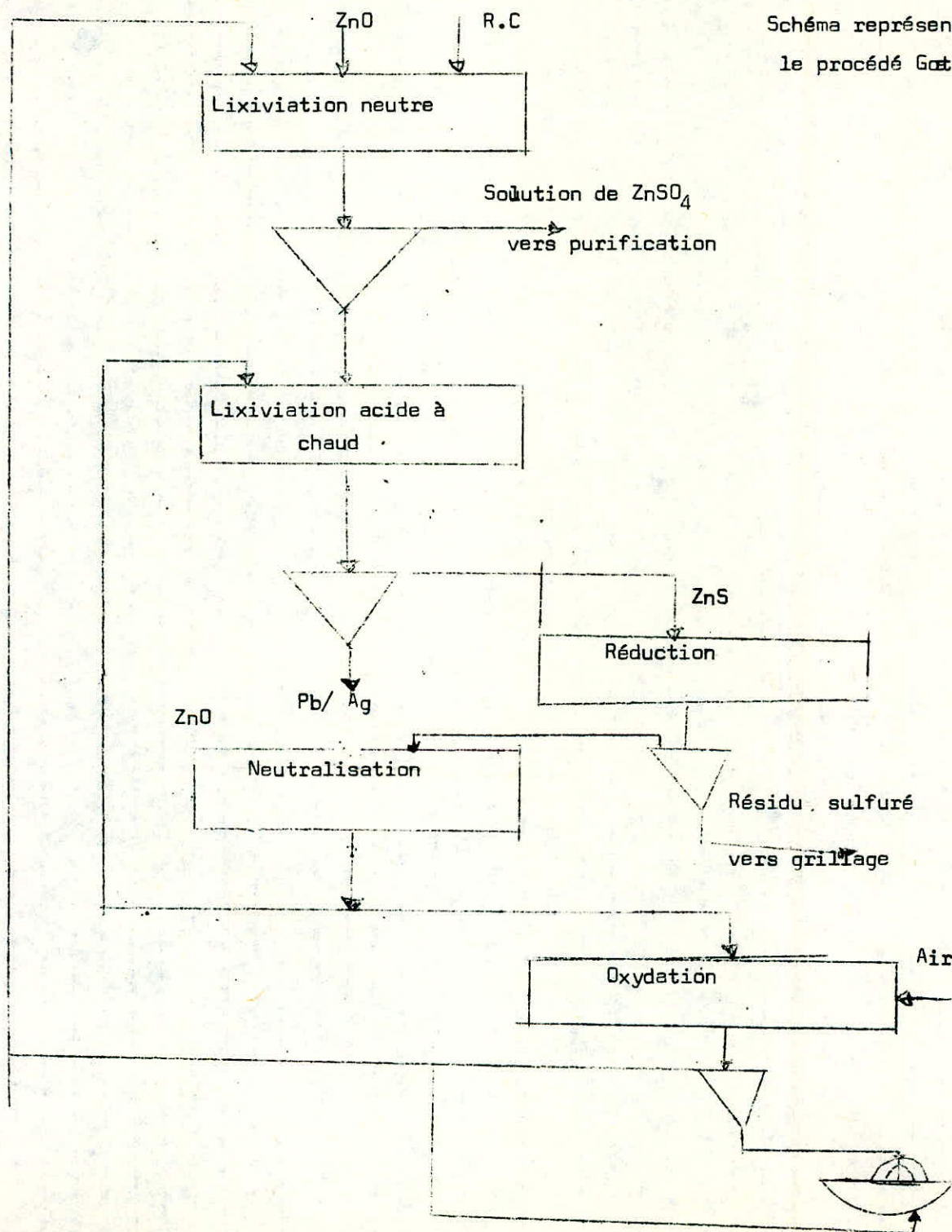


##### b) -Neutralisation:

Un ajout de minerai grillé neutralise l'acidité libre jusqu'à un pH égale à 3.

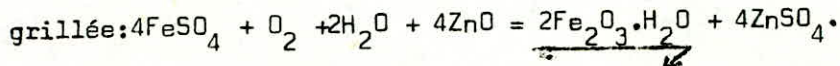


Schéma représentant  
le procédé Gauthite



c)-Oxydation :

Une injection d'air, à la pression atmosphérique oxyde et précipite le fer sous forme goëthite, l'acide libéré étant neutralisé par de la blende grillée:



Certains corps comme le cuivre et la silice agissent comme catalyseurs d'oxydation.

II-2-2-3-Procédé dit à la jarosite:  $\text{Me}_2(\text{Fe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12})$

Ce procédé est le plus ~~utilisé~~ ancien. Le fer trivalent est directement précipité sous forme d'un composé appelé Jarosite, de formule:  $\text{Me}_2(\text{Fe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12})$ ; où Me représente un métal alcalin (Na, K, ...) ou l'ion ammonium à un PH égale à 5

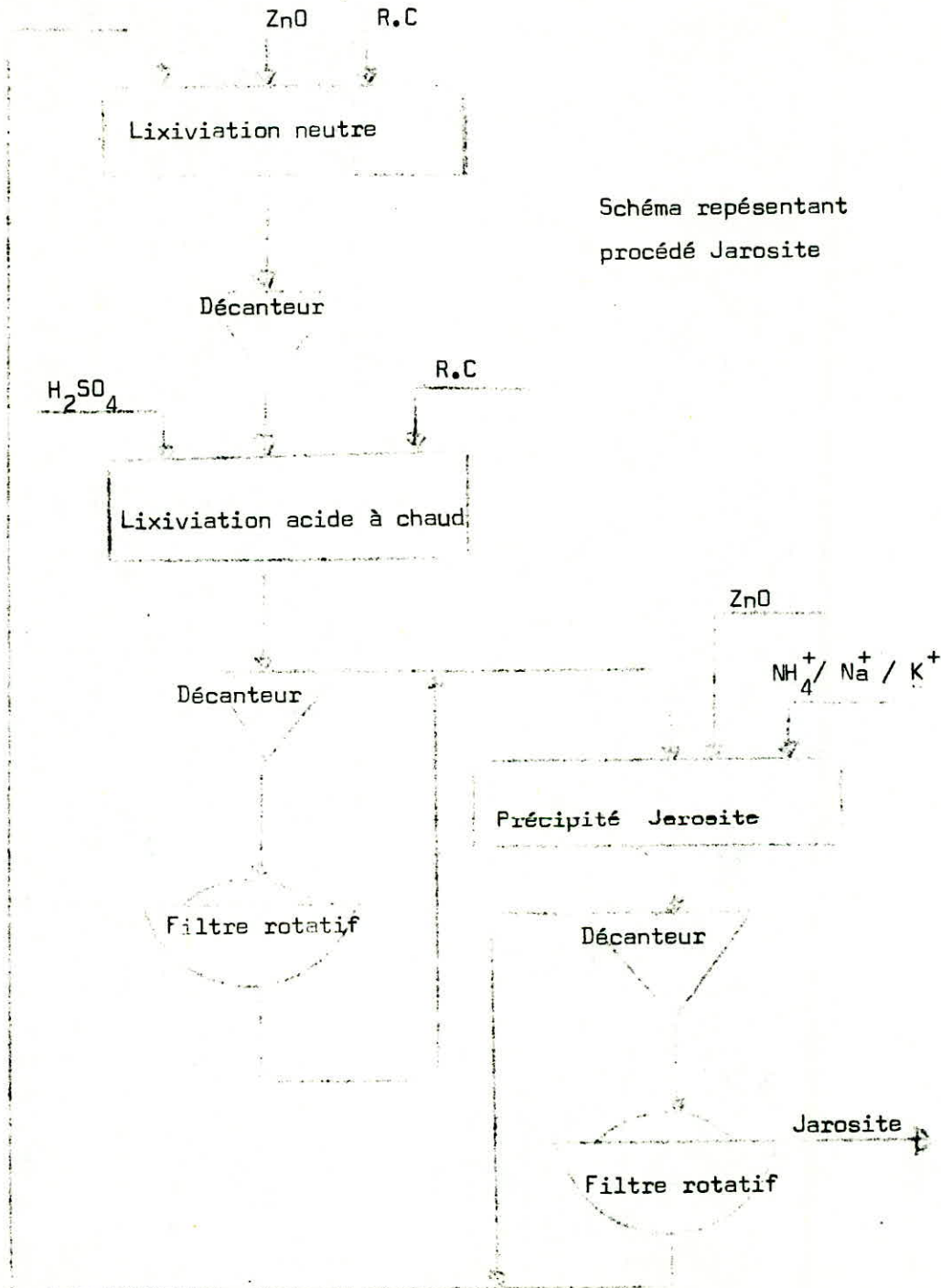
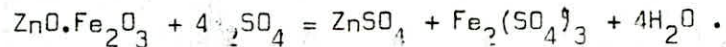


Schéma représentant  
procédé Jarosite

Les résidus de lixiviation neutre sont attaqués à chaud (95°C) par une solution relativement acide .

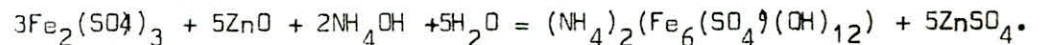
La matière solide restante contenant environ 15% de Pb passe soit au traitement à l'usine de plomb soit au stockage .La contenant le fer et le Zinc est:



LA solution contenant le Zn et le fer passe à la neutralisation dans des cuves agitées à 95°C. On contrôle l'acidité par addition de grillé en présence de l'un des ions :  $\text{K}^+$  ,  $\text{Na}^+$  ou  $\text{NH}_4^+$  que l'on ajoute avant ou pendant la neutralisation sous forme de solution de sel de sodium, de potassium ou sous forme de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Il se forme un précipité de jarosite. Afin de récupérer le maximum de Zinc, la jarosite est lavée avec une solution contenant 40g/l d'acide sulfurique avant d'être filtrée.

L'équation de précipitation est la suivante :



La précipitation de la jarosite présente l'avantage d'éliminer une quantité importante d'ions sulfates, ce qui permet d'augmenter l'apport d'acide sulfurique concentré à la lixiviation acide .

#### II-2-3 Procédé d'élaboration choisi:

Après l'étude des différents procédés de traitement des résidus nous sommes amenés à prendre en considération le procédé le plus adaptable au procédé actuel de lixiviation donc celui qui peut être mis en œuvre avec le minimum de modification donc le minimum d'investissement.

Ainsi on a choisi le procédé à la jarosite avec une application plus simple : Une lixiviation acide à chaud, une neutralisation avec précipitation du fer sous forme de jarosite .

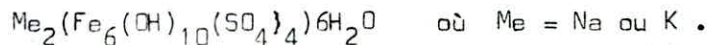
II-2-3-1-Théorie du procédé dit à la Jarosite:

L'élimination du fer des solutions par simple neutralisation rapide conduit à la formation d'un précipité d'hydrate complètement infiltrable. Ainsi plusieurs essais ont été effectués pour précipiter le fer sous une forme filtrable et ces essais ont conduit à obtenir dans certaines conditions une précipitation par hydrolyse de sulfate de fer avec production de sulfate basique. Cependant les réactions d'hydrolyse du sulfate de fer sont lentes et généralement incomplètes, limitées par l'augmentation d'acidité de la solution au cours de l'hydrolyse. Il a été donc très difficile, sinon impossible d'obtenir de bons résultats par ce procédé. On a constaté que l'on obtenait toujours de meilleurs résultats, surtout une meilleure filtrabilité lorsqu'on utilisait les solutions venant d'une usine d'électrolyse en comparaison avec des solutions synthétiques fabriquées en laboratoire.

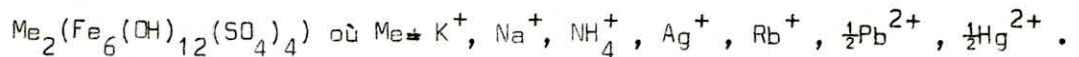
Ceci a conduit à étudier la possibilité de précipiter des composés plus compliqués du type "JAROSITE".

Les premiers essais ont été effectués par RYAZANOV qui utilisait de la soude ou de la potasse pour effectuer la neutralisation.

Dans ces conditions il obtenait un précipité relativement cristallisé dont la composition est la suivante:



A partir de là, d'autres chercheurs ont constaté que dans une solution de sulfate de Zinc contenant du sulfate de fer et un alcalin, lors d'une neutralisation à chaud aux environs de PH. 1,5 on pouvait obtenir la précipitation de corps bien cristallisés et filtrant bien. Ces corps dont la structure a été étudiée par diffraction de rayons X et par infrarouge appartiennent au groupe de la "Jarosite" la formule générale de ce groupe est la suivante/:



Tous ces composés sont cristallins et facilement filtrables. On avait donc un moyen d'éliminer le fer des solutions .

#### II-2-3-2- Opération de la précipitation du fer sous forme "JAROSITE":

L'opération se fait à chaud à environ 95°C et elle dépend de deux faits:

a)-La présence d'ions alcalins; ceux-ci peuvent être ajoutés sous la forme de sodium ou d'ammonium qui sont les plus utilisés.

Il est donc nécessaire d'ajouter 10% EN alcalin de la quantité de fer à précipiter.

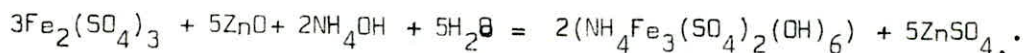
b)-Il est nécessaire de neutraliser l'acidité préexistante au cours de la formation de la "Jarosite" . L'élément utilisé pour la neutralisation est bien entendu l'oxyde de Zinc . On peut utiliser l'oxyde de Zinc sous forme de grillé provenant du service grillage . Dans ces conditions, étant donné le PH de 1.5 qu'il est nécessaire de maintenir pendant l'opération, le grillé réagit

mais les ferrites de zinc ne réagissent pas ; On peut donc arriver à une

bonne solubilisation de l'oxyde de zinc mais il y aura toujours des ferrites

insolubles. On peut utiliser du minerai supergrillé qui possède une grande réactivité de dissolution dans le milieu sulfurique d'une part et par le fait que le fer est sous forme d'oxyde non lié au zinc d'autre part .

Les réactions suivantes illustrent ces opérations:

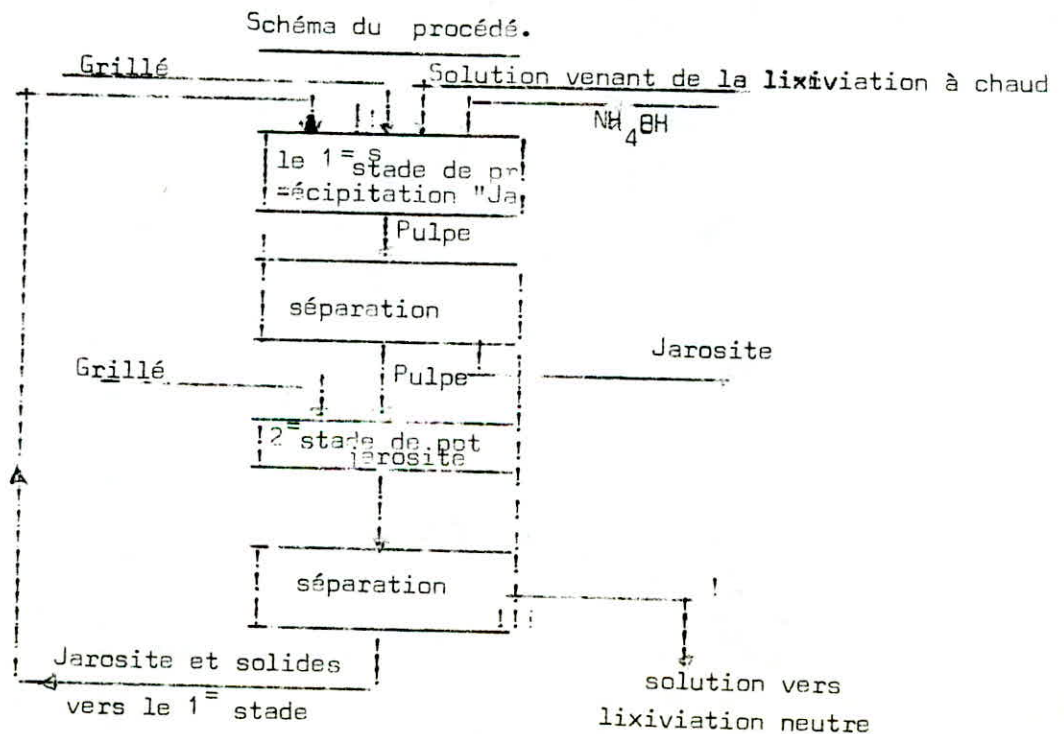


On constate que l'utilisation d'un minerai supergrillé conduit toujours à une formation de "Jarosite " plus facile est plus filtrable que dans le cas de l'utilisation d'un minerai grillé ordinaire. Le problème de la perte supérieure par l'utilisation du minerai grillé peut être résolu en utilisant la technique de relevage acide de la " Jarosite " .

Le procédé Jarosite amène en effet la solution à un problème connu depuis longtemps celui de l'équilibre des ions sulfates dans l'ensemble de l'installation. En effet les procédés modernes utilisent l'attaque à chaud par l'acide en utilisant l'acide sulfurique concentré. Il est donc nécessaire de procéder à une élimination de l'excès d'acide et d'appliquer la précipitation d'un sulfate basique au lieu d'un hydrate conduit à une élimination suffisante des ions sulfates.

### II-2-3-3-Récupération du zinc en employant 2 stades de précipitation à la "jarosite";

Dans le 1<sup>er</sup> stade la solution contenant le fer en solution réagit avec le  $NH_4OH$  ou le  $NaOH$ , le grillé et les solides retournats du 2<sup>ème</sup> stade de précipitation. Le résidu obtenu après décantation est destiné à la décharge et la solution au second stade pour neutraliser l'acidité par ajout du grillé qui permet la précipitation du fer sous forme de " Jarosite " Le précipité obtenu est séparé de la solution par décantation puis il est destiné au 1<sup>er</sup> stade . La solution est acheminée vers la lixiviation neutre.



II-2-3-4-Application du procédé "JAROSITE" pour la récupération du Pb et de l'Ag:

Le plomb et l'argent composés sont insolubles durant tous les stades de lixiviation et leur concentration est maximum pendant une lixiviation acide à chaud. Pour récupérer le maximum de plomb et d'argent on doit employer le minimum de grillé pendant le stade de la précipitation du fer sous forme "JAROSITE". Pour réussir à récupérer le maximum de Pb et d'Ag Sitgs et Arregui ont proposé une lixiviation passant par plusieurs stades de lixiviation acide à chaud. Le résidu provenant de la première étape de lixiviation est mis en solution par un acide fort et à chaud revenant de la deuxième étape de lixiviation à chaud. Le résidu de la deuxième étape par conséquent, il contient une petite teneur en Zinc et en fer mais une grande teneur en Ag et en Pb.

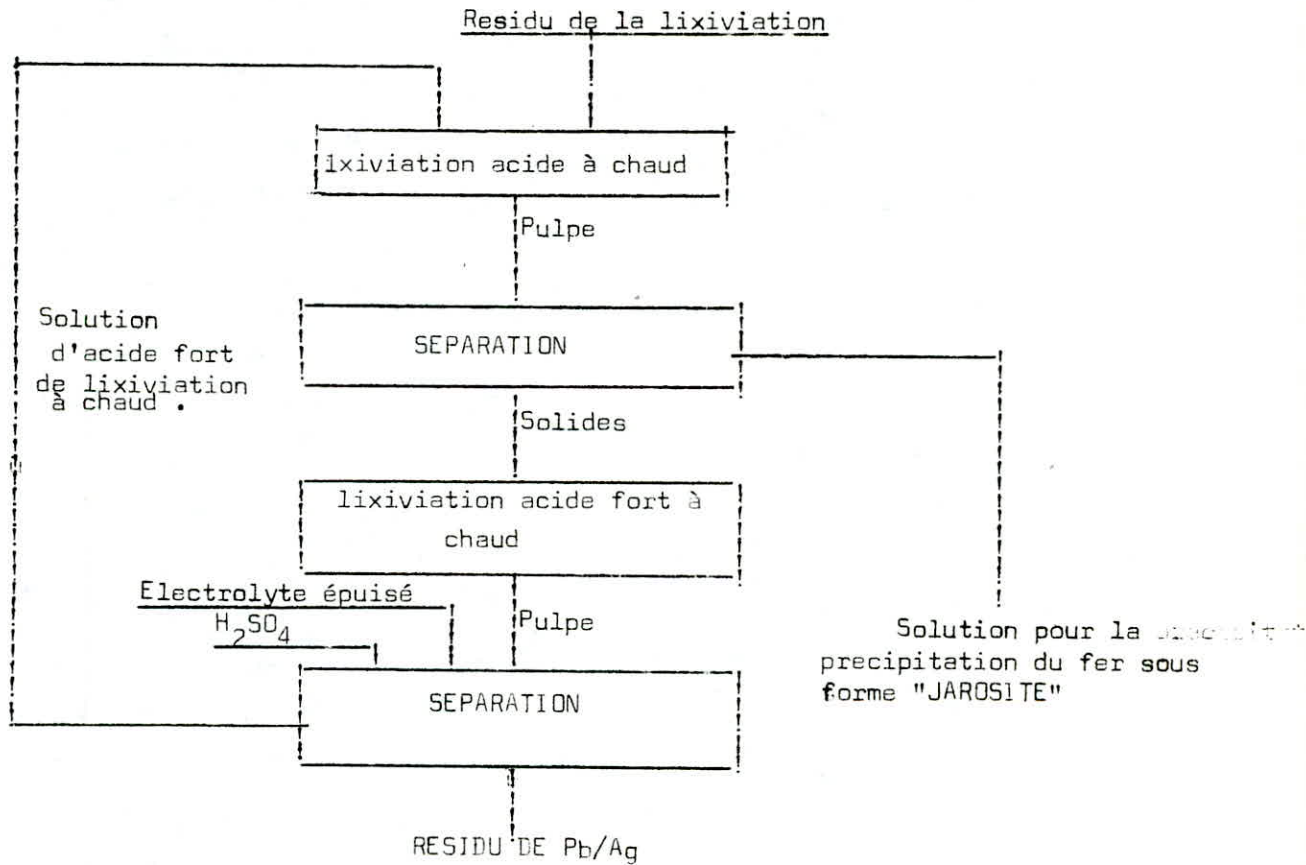


Schéma représentant la recuperation du Pb Et d'Ag.



B. PARTIE

EXPERIMENTALE.

CHAPITRE I.

ANALYSE DU RESIDU.

I- ANALYSE DU RESIDU.

L'objectif de cette étude est de présenter les résultats des mesures et expériences faites sur les résidus de lixiviation.

Avant d'entamer notre travail, on a été amené à déterminer la composition chimique de notre produit que ce soit du point de vue quantitative que semi-quantitative.

I-(1) ANALYSE - CHIMIQUE :

Le but de cette analyse classique est de déterminer les éléments présents en une forte teneur ( éléments majeurs ) dans le résidu telque le Zn, Fe, Ca, etc..., et ceci par les méthodes gravimétriques, compléxométriques ou colorimétriques.

L'échantillon à analyser est mis en solution à l'aide de brome et d'acide nitrique, ensuite on ajoute de l'eau régale ( Un mélange de  $\text{HNO}_3$  ET d' $\text{HCL}$  ), c'est un acide très fort et qui permet l'oxydation de tous les éléments s'il s'agit de dosage de Zinc par exemple, l'ajout d'ammoniaque, de l'eau oxygénée et de carbonate permet l'élimination du Fe, Al, Mn et le Pb.

Les différents éléments présents sont groupés dans le tableau ci-dessous.

ON a fait l'analyse sur Quatre (4) échantillons différents.

MODE OPERATOIRE : Voir Annexe.

REMERCIEMENTS

Tableau 1 ELEMENT MAJEURS

Essai Element %	1	2	3	4	Moyenne
Zn Total	18.02	17.86	17.22	18.18	17.82
Zn (H <sub>2</sub> O)	4.27	4.27	3.69	4.52	4.19
Zn (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	8.45	8.45	7.49	8.93	8.33
Fe	20.77	20.77	21.42	20.33	20.82
Ca	2.01	2.01	2.00	2.3	2.08

D'après ces analyses on remarque que le résidu de lixiviation contient une forte teneur Zn et en Fe ce qui nous permet de dire que la majeure partie du Zn présent dans ce résidu est dû surtout au fer se trouvant sous forme de ferrites de Zinc.

I-(2) / ANALYSE - SPECTRALE (Absorption Atomique).

Cette opération consiste à déterminer la teneur de la majorité des autres éléments et surtout les éléments à faible teneur ( ou éléments mineurs ) et ceci en un temps très court.

L'échantillon à analyser est attaqué par 21 cc d'HCL Et de 7 cc de HNO<sub>3</sub>, puis chauffé jusqu'à aller à sec, on ajoute ensuite 30 cc d'HCL, laisser bouillir, puis filtrer, refroidir et jauger. Enfin on passe l'échantillon soit dans un spectrophotomètre à un seul faisceau ou dans un spectrophotomètre à double faisceaux.

\* Fonctionnement des spectrophotomètres.....Voir Annexe.

ELEMENTS - MINEURS : Tableau:2

Essai Elements	1	2	3	4	Moyenne
Pb	7,46	7,89	8,01	7,43	7,697
Cd	0,18	0,18	0,17	0,18	0,177
Cu	0,24	0,24	0,22	0,26	0,24
Ag(g/t)	442	442	391	360	408,75
Ni	0,01	0,01	0,016	0,02	0,014
Co	0,002	0,004	0,0036	0,003	0,0032
Mn	1,36	1,30	1,24	1,4	1,325
Tl	0,003	0,0027	0,0028	0,002	0,0026
Na	0,04	0,03	0,028	0,03	0,032
K	0,276	0,31	0,27	0,268	0,281
As	0,05	0,049	0,05	0,056	0,051
Mg	1,02	1,01	1,01	1,04	1,02
Al	0,50	0,50	0,53	0,49	0,505
Si(sio <sub>2</sub> )	8,19	8,20	8,19	8,03	8,153
S (ZnS)	1,16	1,1	1,13	1,2	1,15
Cl	0,008	0,008	0,0072	0,008	0,0078

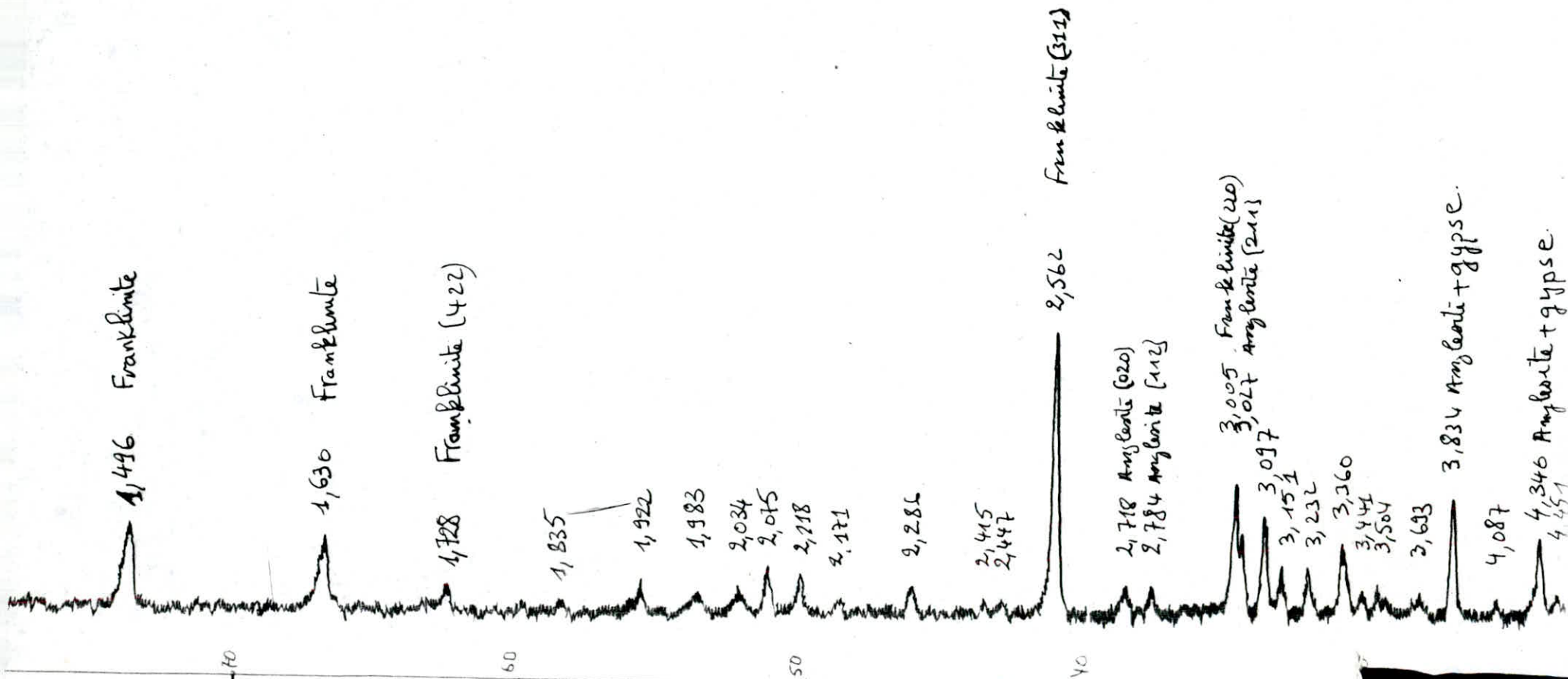
I-(3) / ANALYSE AUX R.X : "Analyse Physique".

Pour mieux connaître la composition du résidu du point de vue physique et pour déterminer les composants insolubles tels que les ferrites de Zinc, les sulfates de Pb et autres...

Nous avons jugé utile de faire une analyse aux R.X. Dans un premier temps nous sommes intéressés par l'étude du résidu brut. Les conditions d'analyse pour l'échantillon brut sont groupés dans le tableau ci-dessous.

Fig: 5

Diffractogramme de l'échantillon brut



4,911 Franklinite (111)

6,020

7,787

50% Ca, 24%  
gypse.

70

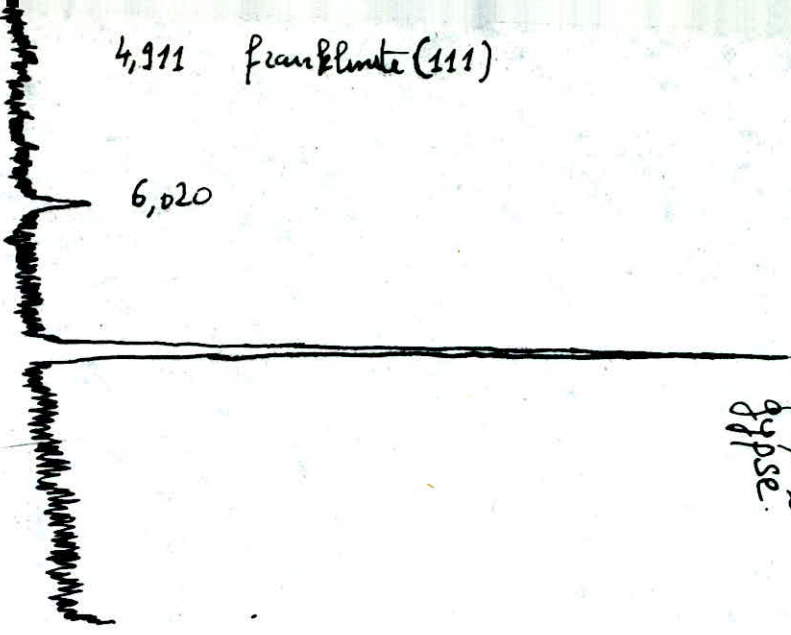




Tableau j Condition d'analyse Echantillon brut

Rayt :	CoK $\alpha$ 1,79
Rég. KV, MA.	35 - 10
Fen. ent	1°
Sort :	1/4°
H. T Compt :	1135V
Imp. min	1.10 <sup>4</sup>
EV. stat	2°/°
Dis. crim	/
N° Echant :	Résidu
Etalon	/
Vit. Goni :	1/4° 20/Mn
Pap :	1/8 CM/Mn
Pas à Pas Min :	/
Temps comptage :	/
Nbre :	/
ATTENTE	2

Dans un deuxième temps nous avons analysé l'échantillon à une température de 500° C c'est à dire le calciné pour confirmer la présence du gypse.

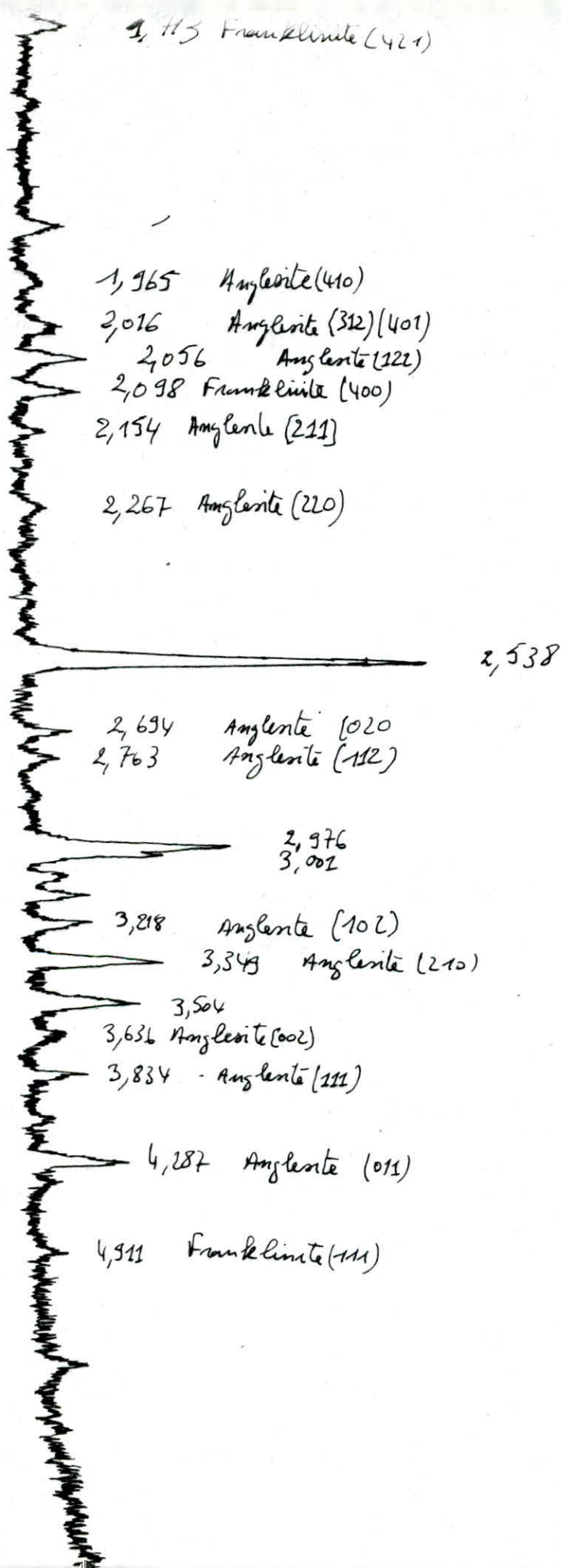
Les conditions d'analyse pour l'échantillon calciné sont groupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 4 Condition d'analyse echantillon calciné

Rayt	Co <del>K</del> K <sub>α</sub> I,79
Rég, KV, Ma	35- 10
Fen.Entr	I°
Sort	I/4
H.T Compt	435V
Imp.MIn	I.10 <sup>4</sup>
EV.Stat	2%
Dis.Crim	/
Ech	Résidu
Etalon	500° C
Vit. Gonis	I/4° C . 20 Mn
PAP	I/8 <sup>e</sup> cm/mn
Pas à Pas mn	/
Temps de Compt	/
Nbre d'Impulsion	/
Atten	2

Fig: 6

80  
72  
50  
42  
41  
40  
36  
34  
32  
30  
22  
24  
21  
17



calciné  
Diffractogramme de l'échantillon

- CONCLUSION :

I/ EXAMEN DE LA POUDRE NATURELLE.

On détecte avec certitude :

- Franklinite ( Zn, Fe, Mn )(Fe, Mn )<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

- Anglesité : PbSO<sub>4</sub>

- Gypse : CaSO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O.

Il est probable, au vu de la forte teneur de la poudre en Zinc ( 16% ) qu'il doit exister une ou plusieurs phases hydratées du sulfate.

On pourrait supposer la présence de bianchite

( Zn, Fe, Mg ) SO<sub>4</sub>, 6H<sub>2</sub>O ou ZnSO<sub>4</sub>, 6H<sub>2</sub>O.

2/ POUDRE CALCINEE A 500° C .

La réflexion principale du gypse disparaît, une réflexion nouvelle apparaît vers 3,504 ° qui pourrait être attribuée à la forme anhydre du sulfate de Zinc, la Zincosite ZnSO<sub>4</sub>.

I\_(4). AUTRES ANALYSES :

- 39 -

I\_4(1). ANALYSE DU GRILLÉ :

Le but de cette analyse est de connaître la composition du grillé juste après sa sortie du four de grillage ou à l'entrée des cuves de pulpage. Cela nous permet de prendre nos dispositions envers les éléments qui sont nuisibles soit pour l'électrolyse du Zinc soit pour la mauvaise mise en solution du Zinc lors de la lixiviation citant comme exemple le Fe et le Soufre. Aussi l'analyse du grillé permet de mieux préparer l'acide de tête.

L'analyse du grillé se fait aussi comme pour le résidu par des méthodes classiques ( analyse chimique ) et analyse spectrale.

Le tableau ci-dessous nous regroupe le résultat obtenu sur trois (3) échantillons différents.

Tableau : 5 Analyse du grillé

Eléments en %	Grillé			
	1	2	3	Moyenne
Zn.....	65,38	65,38	65,38	65,54
Co.....	0,0016	0,003	0,0018	0,002
Cd.....	0,22	0,23	0,230	0,226
Ni.....	0,0026	0,0026	0,0018	0,0023
Pb.....	1,66	2,24	1,60	1,83
Fe.....	4,15	4,37	4,15	4,22
Cu.....	0,094	0,11	0,12	0,108
S(s).....	0,36	0,47	0,37	0,4
S(SO <sub>4</sub> ).....	2,25	2,39	1,63	2,09
S(total)....	---	---	---	---
Ca.....	0,55	0,82	0,58	0,65

I 4 \_ 2 ANALYSE DU RESIDU D'UN POINT DE VUE TENEUR EN EAU

Le residu de lixiviation acide est tres humide ; et pour connaitre la teneur en eau , nous avons effectué les operations suivantes :

Le residu est pesé on note la première pesé, par P<sub>1</sub>

ON le met dans une étuve pour le secher,

Aprés l'avoir seché; on le pese une deuxième fois ce qui nous donne P<sub>2</sub>.

$$\text{La teneur en eau est donc: } \% \text{ en eau} = \frac{(P_1 - P_2) \cdot 100}{P_1}$$

L'analyse est faite sur plusieurs echantillons

Tableau : 6 Teneur en eau

1 <sup>e</sup> Echantillons	Teneur %
1	40.55
2	38.40
3	43.57
4	39.30
5	35.23
6	37.42
7	42.48
Moyenne	39,56

I-4-3-ANALYSE DE LA DENSITE

Pour determiner la densité du residu, nous avons ~~xxx~~ travaillé avec la methode du picnometre, à savoir le calcul du poids specifique.

-- Détermination de ce poids spécifique :

La méthode dite méthode au picnomètre repose sur un nombre de pesées déterminé.

Tableau : 7 Analyse de la densité

N°-Picnomètre	II	5	64	87
m <sub>1</sub> g	43,3	47,7	47,5	46,7
m <sub>2</sub> g	36,5	36,8	36,3	36,7
m <sub>3</sub> g	135,8	145	135,3	136,8
m <sub>4</sub> g	140,8	145	143,2	144,1
Poids Spécifique En (g/cm <sup>3</sup> )	3,77	3,76	3,39	3,70

Ou

m<sub>1</sub> = Poids du picnomètre + résidu.

m<sub>2</sub> = Poids du picnomètre Vide.

m<sub>3</sub> = Poids du picnomètre +EAU à 20° C.

m<sub>4</sub> = Poids du picnomètre + eau + résidu à 20° C.

I = Poids spécifique de l'eau à 20°C.

$$Ps \text{ (g/cm}^3\text{)} = \frac{(m_1 - m_2) \cdot I}{(m_1 - m_2) + (m_3 - m_4)}$$

$$Ps = \frac{Psi}{4} = \frac{3,77 + 3,76 + 3,39 + 3,70}{4} = 3,66 \text{ g/cm}^3.$$

$$Ps = 3,66 \text{ g/cm}^3.$$

CHAPITRE II

RECUPERATION DU ZINC A PARTIR DU RESIDU DE LIXIVIATION



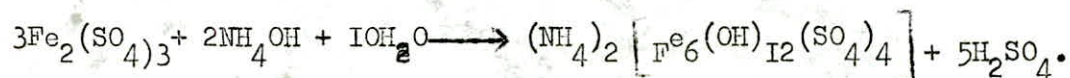
## II. RECUPERATION DU ZINC A PARTIR DU RESIDU DE LIXIVIATION.

### II.(I). CHOIX DU PROCEDE /

Comme nous l'avons cité précédemment, notre choix a été porté sur le procédé à la Jarosité car d'une part il est le mieux adapté au circuit de lixiviation actuel et d'autre part il nous permet de faire le minimum de modification sur le site, donc un minimum d'investissement.

### II.(2). APPLICATION DU PROCEDE JAROSITE DANS LE PROCEDE D'ELABORATION DE ZN :

Les résidus de lixiviation neutre sont traités avec de l' $H_2SO_4$  assez concentré à température élevée ( $95^{\circ} C$ ) de sorte que les ferrites de Zinc se dissolvent. La concentration de cet acide doit être de 180 à 250 g/l, ce qui nous permet d'utiliser le retour cellule complète avec l'acide sulfurique concentré. A la fin du traitement, le liquide est fortement acide de 80 à 120 g/l. Ce traitement est appelé lixiviation acide à chaud. Après cette opération on a une séparation solide liquide. Le solide contenant environ 15% de Pb passe au stockage, la solution passe à la précipitation de Jarosité ou le fer est précipité sélectivement sous forme de Jarosité, à température élevée par ajout d'ions ammoniums selon l'équation suivantes :



Pour ne pas contaminer la solution, on n'ajoute pas plus d'ions ammoniums que ce qui est nécessaire pour la formation de la Jarosite.

L'acide sulfurique formé lors de la précipitation du fer, de plus l'acide sulfurique contenu dans la solution avant la précipitation de la Jarosite rend la précipitation très difficile, donc on est amené à ramener l'acidité du milieu à un pH de 1,5 à 2 par ajout de l'oxyde de Zinc de Zinc ou plutôt le grillé car le ZnO est trop cher. Le précipité de Jarosite obtenu contenant toutefois d'autres composés de Zinc tels que le ZnO mis en excès qui n'a pas réagi au cours de la neutralisation et les ferrites de Zinc, ce qui nous donne encore un résidu de Zinc.

## II.(3). PREPARATION DE L'ECHANTILLON.

Dans le cadre de notre travail, nous avons procédé à une prise d'échantillons prélevé de la benne de rejet. Les échantillons ont subi un séchage car ils contiennent beaucoup <sup>d'eau</sup> environ 40%. Après le séchage, ces résidus sont broyés, et tamisés à de faible granulométries, ensuite on les soumet aux attaques.

## II.(4). METHODOLOGIE.

### 4.(I). BUT RECHERCHE :

L'objectif essentiel étant l'obtention d'une mise en solution maximum de Zinc et d'Ag à partir d'une lixiviation

acide à chaud., concernant la mise en solution du Zinc on a subit l'attaque par de l'acide sulfurique, l'Ag est mis en solution en présence de l'acide chlorhydrique, le  $\text{CaCl}_2$  et le  $\text{NaClO}$ .

#### 4). (2). REACTIFS UTILISES :

Durant toutes nos expériences : On a travaillé avec les réactifs suivants :

- $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 95 à 97% avec une densité de (1,83).
- $\text{NH}_4\text{OH}$  COCENTRE.
- $\text{HCl}$  technique concentré.
- $\text{NaClO}$ .
- $\text{CaCl}_2$
- Grillé.
- $\text{MnO}_2$ .
- Poudre d'aluminium.

#### 4.(3). APPAREILLAGE UTILISE :

Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé l'appareillage suivant :

- Un agitateur magnétique chauffant sur lequel on a reporté un becher d'un litre avec à l'intérieur un aimant permettant l'agitation et un thermomètre pour régler la température désirée. Dispositif expérimental ( voir page suivante ).



FIG: 7 DISPOSITIF EXPERIMENTAL

#### 4. (4). DEROULEMENT D'UNE EXPERIENCE :

L'échantillon avant d'être mis en solution il est pesé, une fois l'échantillon pesé, il subit une attaque dans un becher par de l'acide sulfurique. L'agitation de l'échantillon se fait à l'aide d'un aimant et ceci afin de permettre une bonne mise en solution. La température est réglée à l'aide d'un thermomètre.

Le temps d'attaque est d'environ 4 heures.

Ensuite la solution passe à la filtration, une fois filtrée la solution est neutralisée à l'aide du grillé avec un ajout d'une petite quantité de  $MnO_2$  ou de  $KMnO_4$  afin de permettre une bonne oxydation. Par ajout d'ions ammoniums, sodium ou potassium, le fer est précipité sous forme " Jarosité ".

Après la précipitation du fer sous cette forme on le passe à la filtration, le précipité restant sur le filtre est soumis à un lavage à l'acide sulfurique à 40 g/l afin de récupérer le maximum de Zn. La solution obtenue est ensuite analysée pour connaître la quantité de Zinc mis en solution.

#### 4.(5). PARAMETRES-ETUDIES :

L'utilisation d'un tel procédé consiste à définir les conditions permettant de dissoudre le maximum de Zinc pour un prix de revient minimum.

Pour une première approche nous avons choisi le paramètre le plus important dans le cas de la lixiviation acide qui est la concentration de l'acide.

4.5.(I). INFLUENCE DE LA CONCENTRATION :

Dans la conduite de notre travail, nous avons été amené à choisir plusieurs concentrations afin de définir une concentration qui nous permet de récupérer le maximum de Zinc.

Les Concentrations étudiées sont regroupées dans le tableau ci-dessous

	I	2	3	4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en g/l	250	240	220	200

Dans un premier temps, on a fixé la température avec une agitation moyenne pendant un temps fixe.

RESULTATS OBTENUS :

Le principe d'attaque consiste à mettre en solution le maximum de Zinc.

Les résultats obtenus sont la moyenne de deux (2) concentrations.

Du fait de la forte teneur en fer présenté dans le résidu et qui représente l'effet principal de la perte en Zn dans les résidus de lixiviation. Le fer est en combinaison avec le Zinc sous forme de ferrite de Zn ( ZnO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ).

Du fait de tout cela nous avons déterminé aussi la quantité de fer en gramme par litre qui peut passer inévitablement dans la solution finale ou bien causée par une mauvaise précipitation du fer.

RESULTATS OBTENUS PAR DIFFERENTES CONCENTRATIONS.

Tableau :8 influence de la concentration

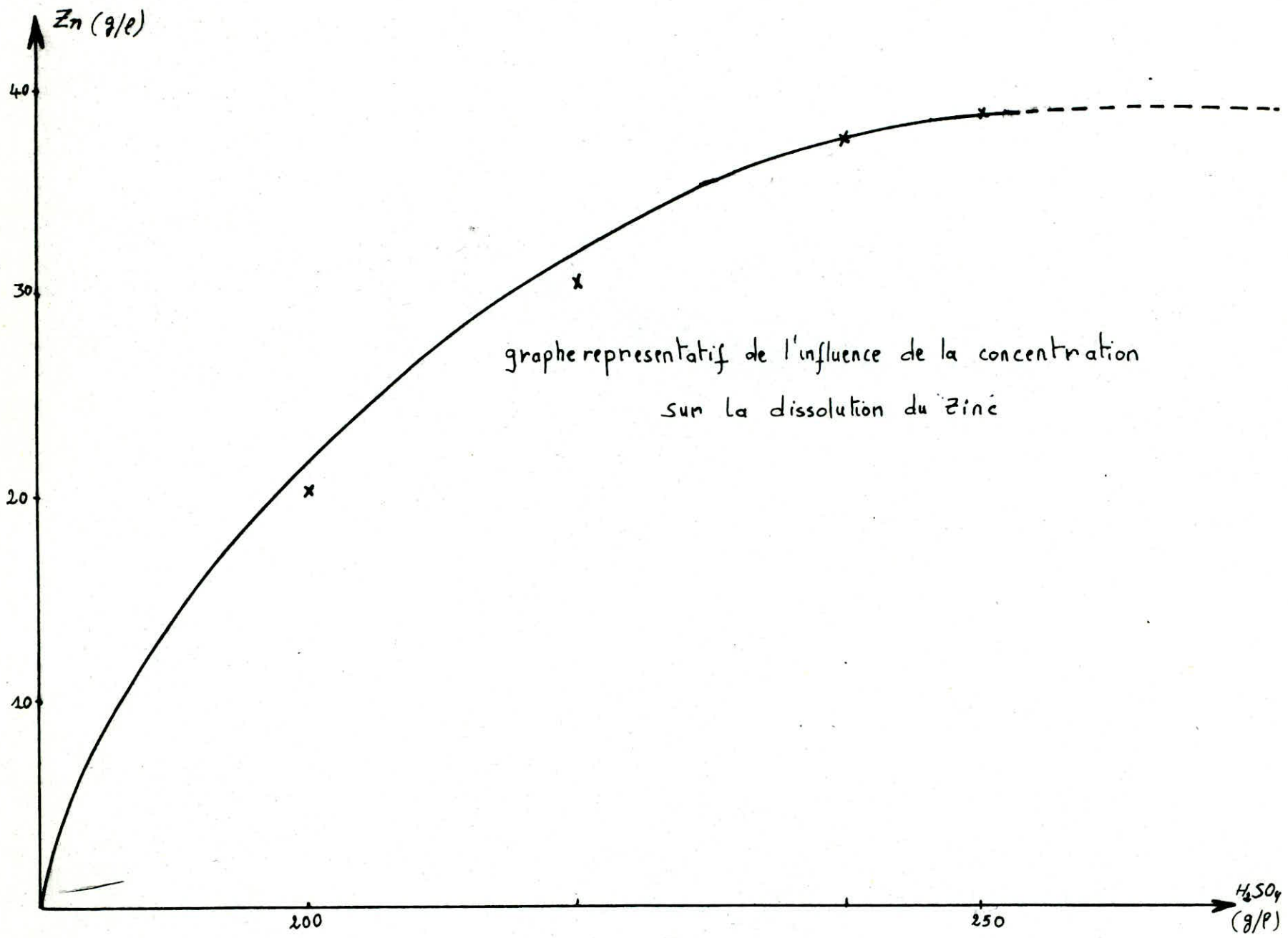
Eléments ( g/l )	CONCENTRATIONS ( g/l )											
	200			220			240			250		
	I	2	Moy	I	2	Moy	I	2	Moy	I	2	Moy
Zn	20,88	19,61	20,26	30,15	30,15	30,63	38,19	37,5	37,5	39	38,5	38,75
Fe	2,18	3,15	2,67	2,67	2,51	2,59	1,85	1,35	1,6	1,53	1,26	1,4

Conclusion :

Après les essais faisant varier la concentration de l'acide sulfurique et d'après les résultats obtenus, on a constaté qu'une concentration allant de 240 à 250 g/l permet d'obtenir une bonne dissolution de Zn.

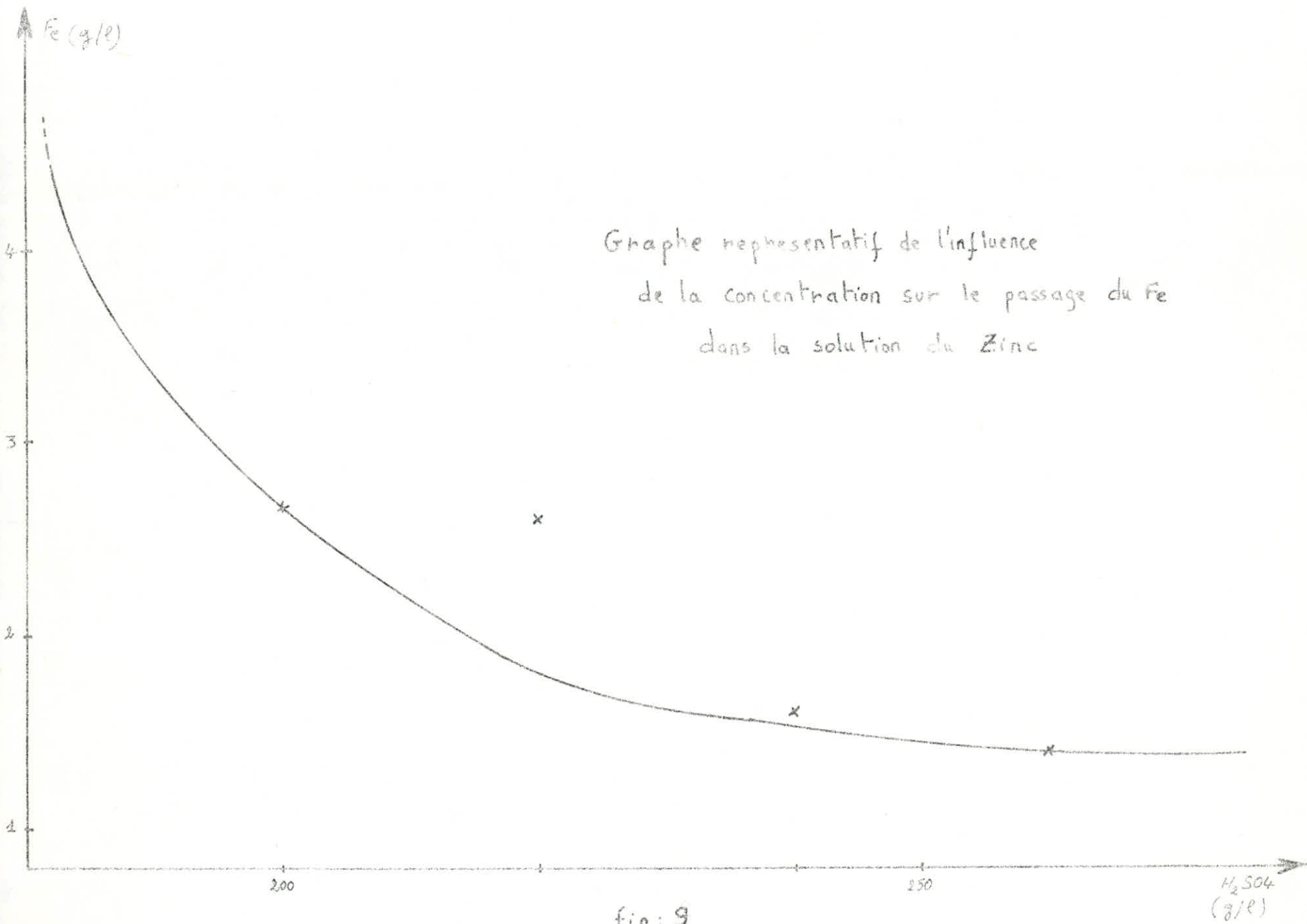
La dissolution de Zn est presque la même pour les deux (2) concentrations et pour des raisons économiques, on est décidé de fixer la concentration à 240 g/l pour les essais qui suivent.





graphe representatif de l'influence de la concentration  
sur la dissolution du zinc

fig: 8



Graphique representatif de l'influence de la concentration sur le passage du  $Fe$  dans la solution du Zinc

fig: 9

4;5.(2). INFLUENCE DE LA TEMPERATURE :

Après la détermination de la meilleure concentration avec laquelle on peut dissoudre le maximum de Zn, nous avons variés la température en fixant le temps, la concentration est fixée à 240 g/l.

- RESULTATS OBTENUS :

La variation de la température permet de définir la meilleure température avec laquelle on peut obtenir une dissolution maximum de Zinc sans que le matériau utilisé ne soit épuisé.

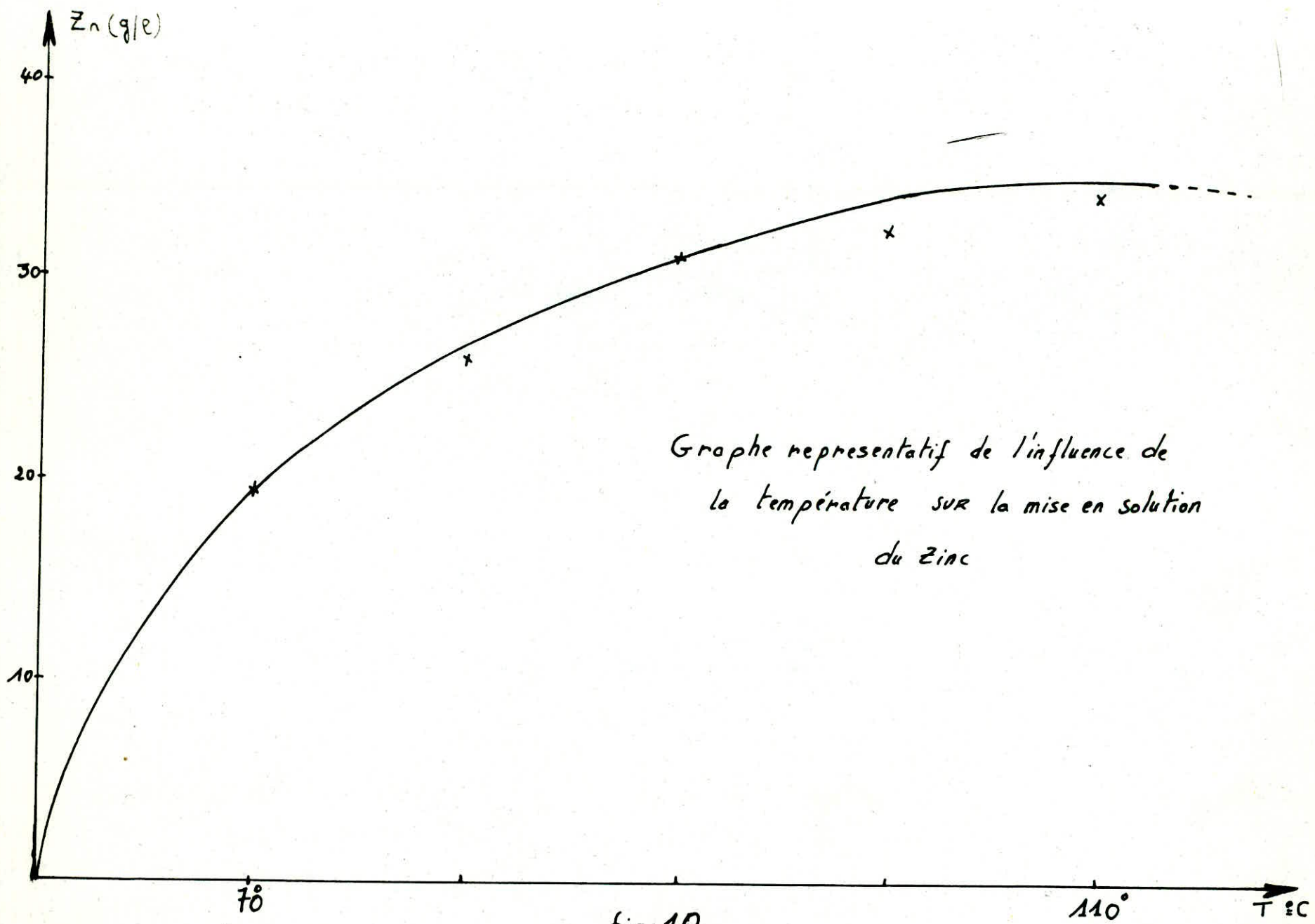
RESULTATS OBTENUS POUR DIFFERENTES TEMPERATURES :

Tableau : 9 influence de la température

Temp ° C	70			80			90			100			110		
	1	2	Moy	1	2	Moy	1	2	Moy	1	2	Moy	1	2	Moy
Zn	1873	192	1897	243	2588	2509	321	305	313	345	30	3225	3314	356	3437
Fe	6,31	8,75	7,53	7,23	6,98	7,11	5,05	3,3	3,18	3,1	2,5	2,8	2,82	3,51	3,17

CONCLUSION :

En faisant varier la température, on remarque que plus la température est en croissance et plus on a une forte dissolution de Zn.



Graphique représentatif de l'influence de la température sur la mise en solution du Zinc

fig: 10

Influence de la température sur le passage  
du fer en solution avec le zinc

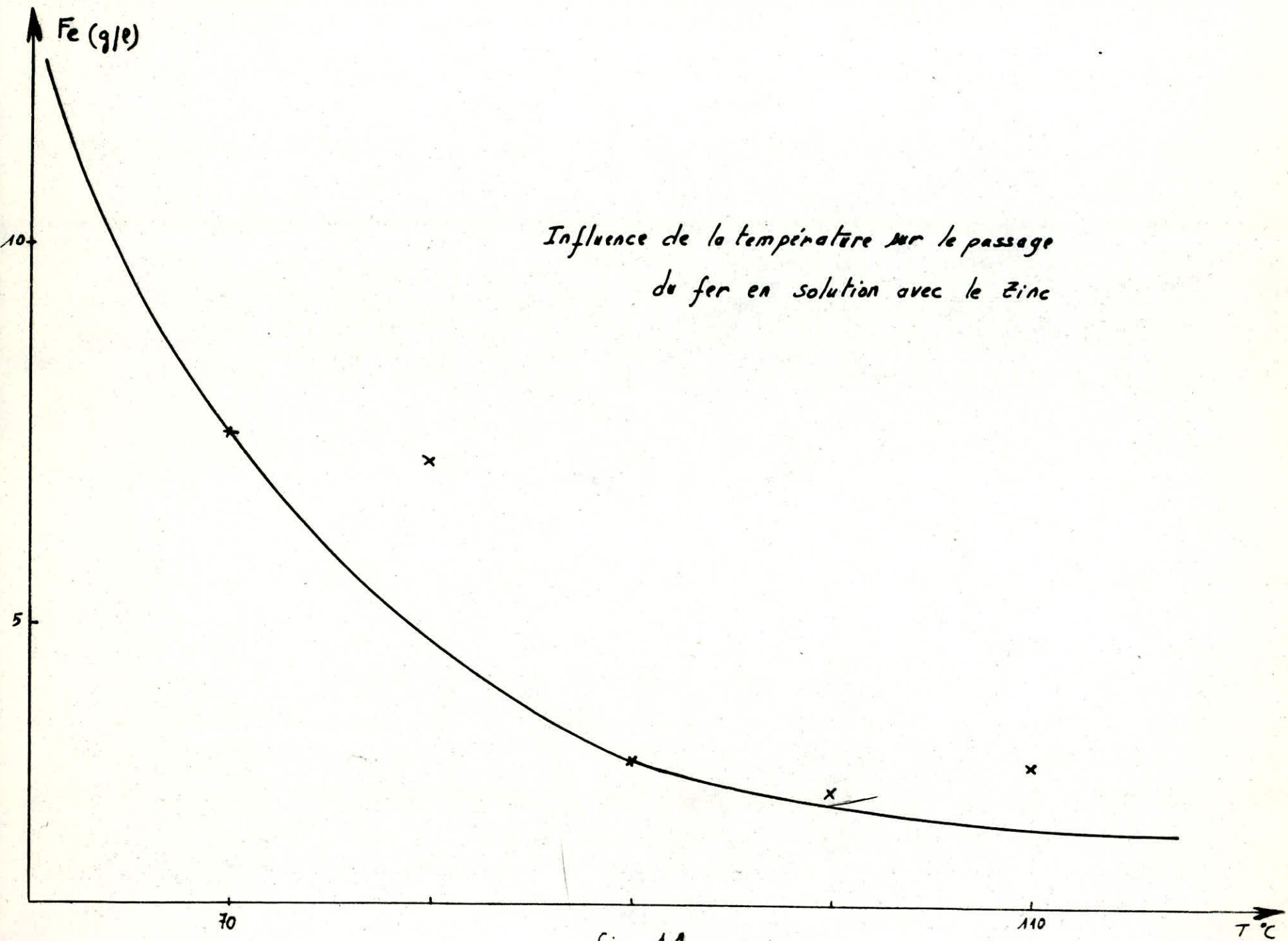


fig: 11

Du fait de la grande énergie qu'il faut fournir pour augmenter la température, il est préférable de prendre une température allant de 90 à 95° C. En effet, prendre une telle température exige l'emploi d'un matériel qui doit résister à ces températures.

La teneur en Zn de la solution à la fin de l'opération est de 34,37 g/l.

Concernant le fer, on remarque que celui qui passe en solution diminue avec l'augmentation de la température, cela nous permet de dire que plus on augmente la température, et plus il est facile de faire précipiter le fer.

#### 4.5.(3). INFLUENCE DU TEMPS PAR UNE ATTAQUE A CHAUD .

Après avoir déterminé la meilleure concentration et la meilleure température avec lesquelles on peut obtenir une bonne dissolution des ferrites de Zinc et donc une forte teneur en Zn qui passe en solution, on est amené à étudier un troisième paramètre qui présente lui aussi une grande importance.

En faisant fixer la concentration à 240 g/l et la température entre 90 et 95° C et en faisant varier le temps.

#### - RESULTATS OBTENUS :

Le temps est un facteur primordial pour la dissolution des ferrites de Zinc. Du fait du temps très court qui nous a été donné on a pu travaillé qu'avec quatre (4) temps différents.

RESULTATS OBTENUS DANS DIFFERENTS TEMPS :

Tableau : 10

Elements g/l	3h			3h30			4h			4h30		
	1	2	Moy	1	2	Moy	1	2	Moy	1	2	Moy
Zn	27,86	28,02	27,94	34,2	31,61	32,11	30,77	35,93	33,34	33,77	30,53	32,14
Fe	6,71	5,52	6,12	4,28	4,33	4,31	5,1	4,26	4,68	2,14	3,19	2,66

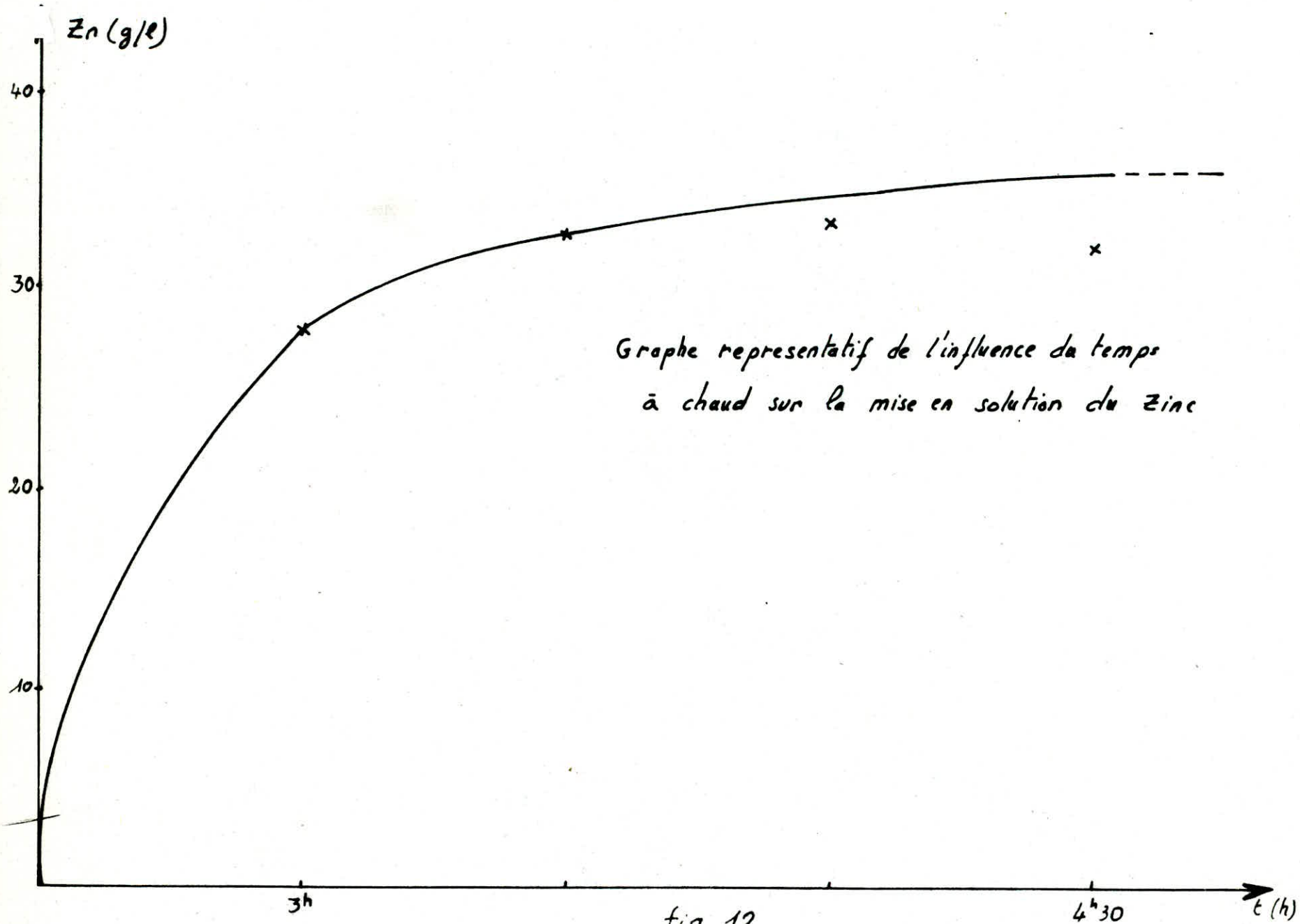
CONCLUSION :

D'après les résultats obtenus, on constate que le temps nécessaire pour obtenir une dissociation maximum des ferrites de Zinc est compris entre 3h30 et 4h. Cela nous permet de choisir un temps minimum avec une dissolution maximale de Zn.

4.5.(4). INFLUENCE DU TEMPS PAR UNE ATTAQUE A FROID.

Comme il a été signalé, le temps est un facteur essentiel pour le bon déroulement d'une telle expérience. Pour mieux connaître le rôle du temps seul et à froid pour la récupération du Zinc à partir des résidus de lixiviation, on a été intéressé par la variation du temps ou tout simplement l'influence de l'agitation à froid sur la dissociation des ferrites de Zinc.

RESULTATS OBTENUS :



Graphique representatif de l'influence du temps  
à chaud sur la mise en solution du Zinc

fig 12

4h30

t (h)



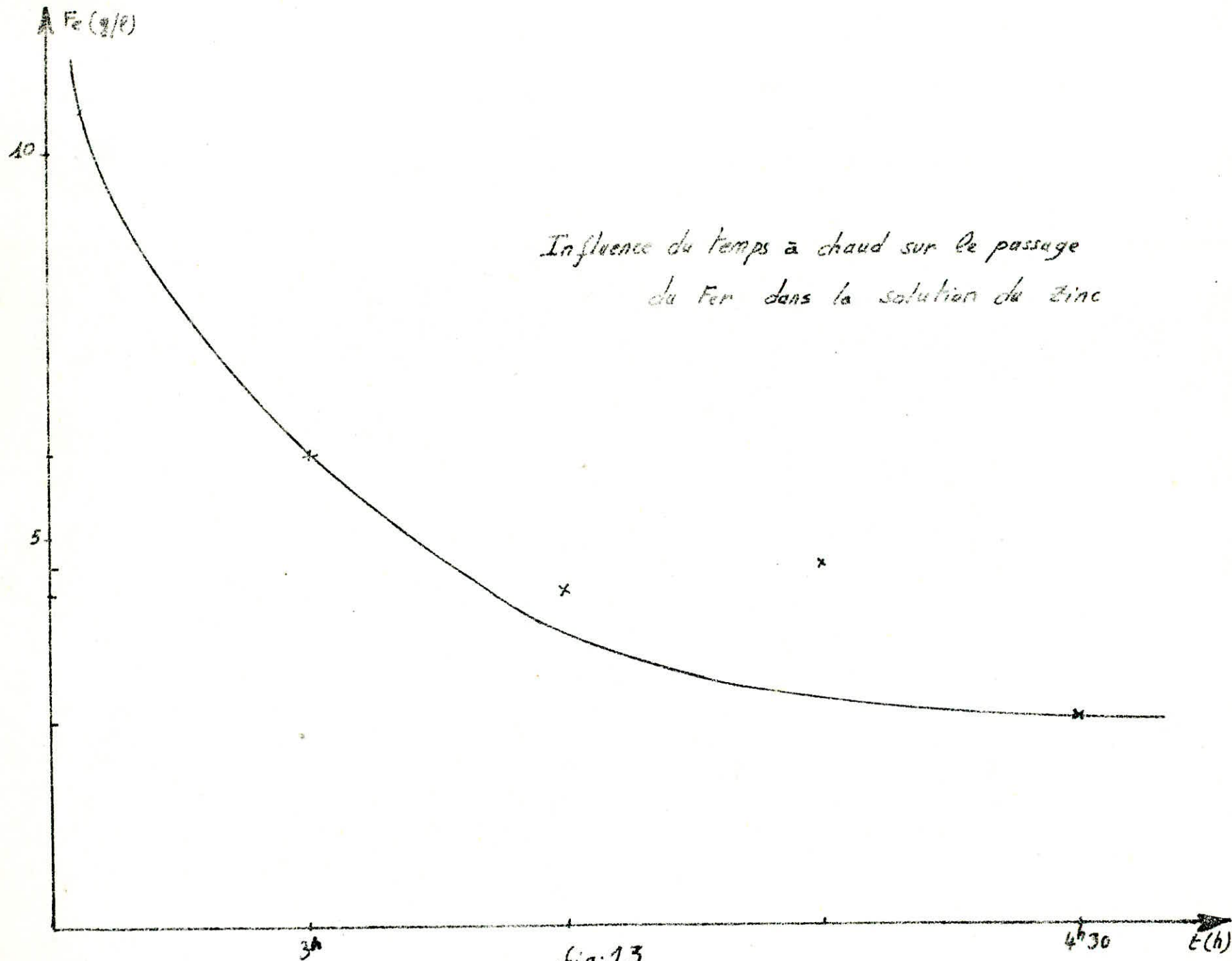


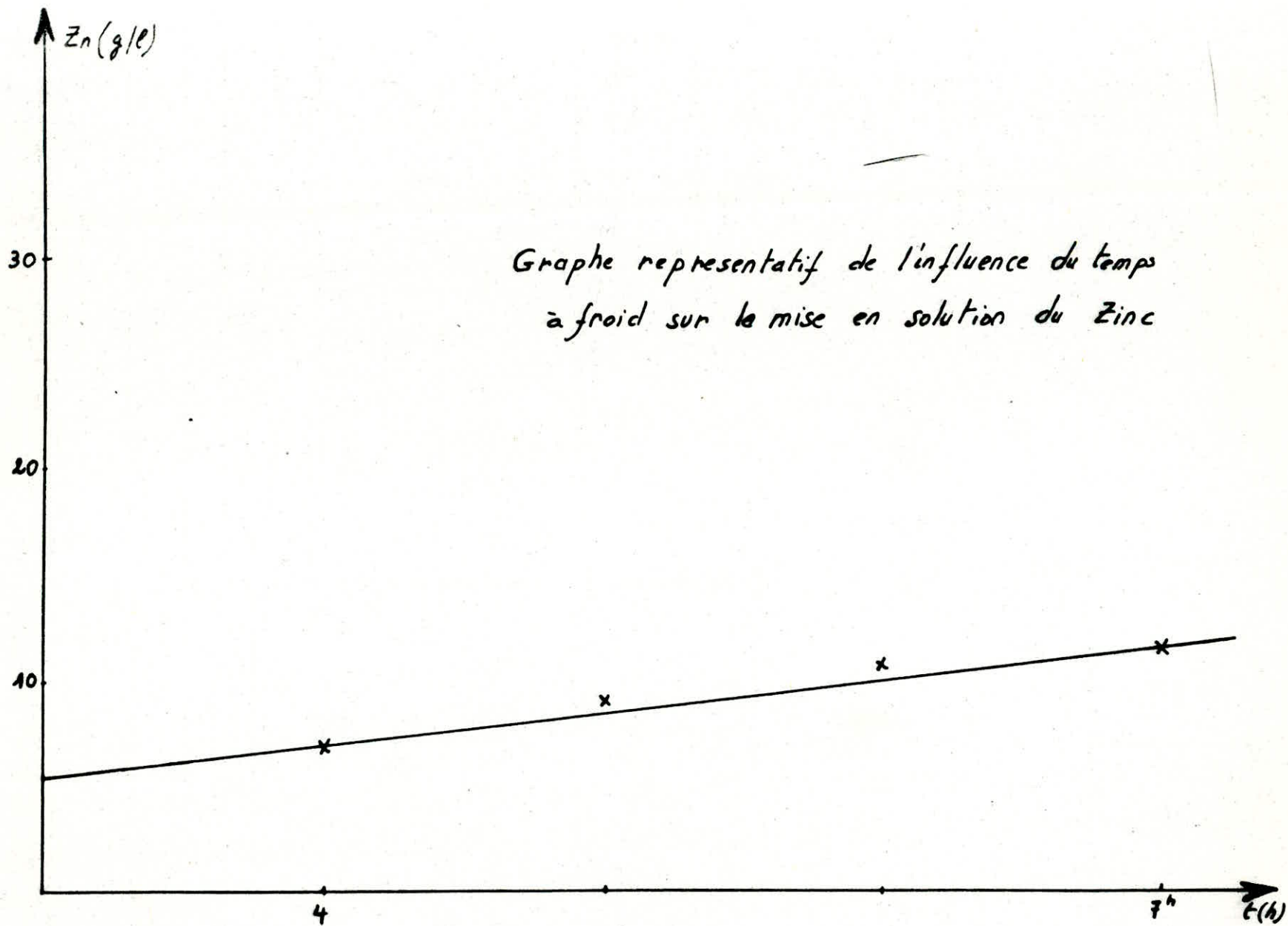
fig: 13

Tableau : 11 influence du temps à froid

Temps en Hr	4			5			6			7		
	1	2	Moy	1	2	Moy	1	2	Moy	1	2	Moy
Elements												
g/l												
Zn	7,65	6,29	6,97	9,74	8,3	9,02	10,06	11,15	10,78	12,15	10,75	11,45
Fe	1,95	2,01	1,98	1,6	1,86	1,73	1,9	1,55	1,73	2,15	1,67	1,91

-CONCLUSION :

En jouant sur l'agitation à froid on a constaté que même si on laisse l'échantillon plusieurs heures, le taux de dissolution n'est pas très intéressant. En effectuant nos expériences on a remarqué aussi que lorsqu'on ajoute l'ammoniaque pour précipiter le fer, la précipitation de fer ne se fait pas ou quelques fois on observe la précipitation de fer que dans un milieu basique. Cela nous permet de constater que le zinc qui passe en solution n'est que le Zn sous forme d'oxyde ( $ZnO$ ) ou ( $ZnSO_4$ ), mais le Zn se trouvant sous forme de ferrites ne passe en solution qu'en petite quantité.



Graphique représentatif de l'influence du temps à froid sur la mise en solution du Zinc

fig: 14

CHOIX D'UN SCHEMA DE LIXIVIATION ACIDE A CHAUD AVEC PRECIPITATION

A LA JAROSITE :

Après l'étude expérimentale qui a donné des résultats encourageants, il est nécessaire d'incorporer le procédé dit à la Jarosité dans le circuit de lixiviation tout en évitant de grandes modifications.

Pour cela on propose le schéma suivant :

Après la première étape dite lixiviation neutre, la solution ou l'overflow passent à la lixiviation acide à chaud, l'underflow contenant surtout le Pb et l'Ag passe au stockage. L'overflow de la lixiviation acide à chaud passe à la précipitation de la jarosité par ajout d'ions ammonium ou sodium. La pulpe formée est retournée à la tête de la lixiviation neutre.

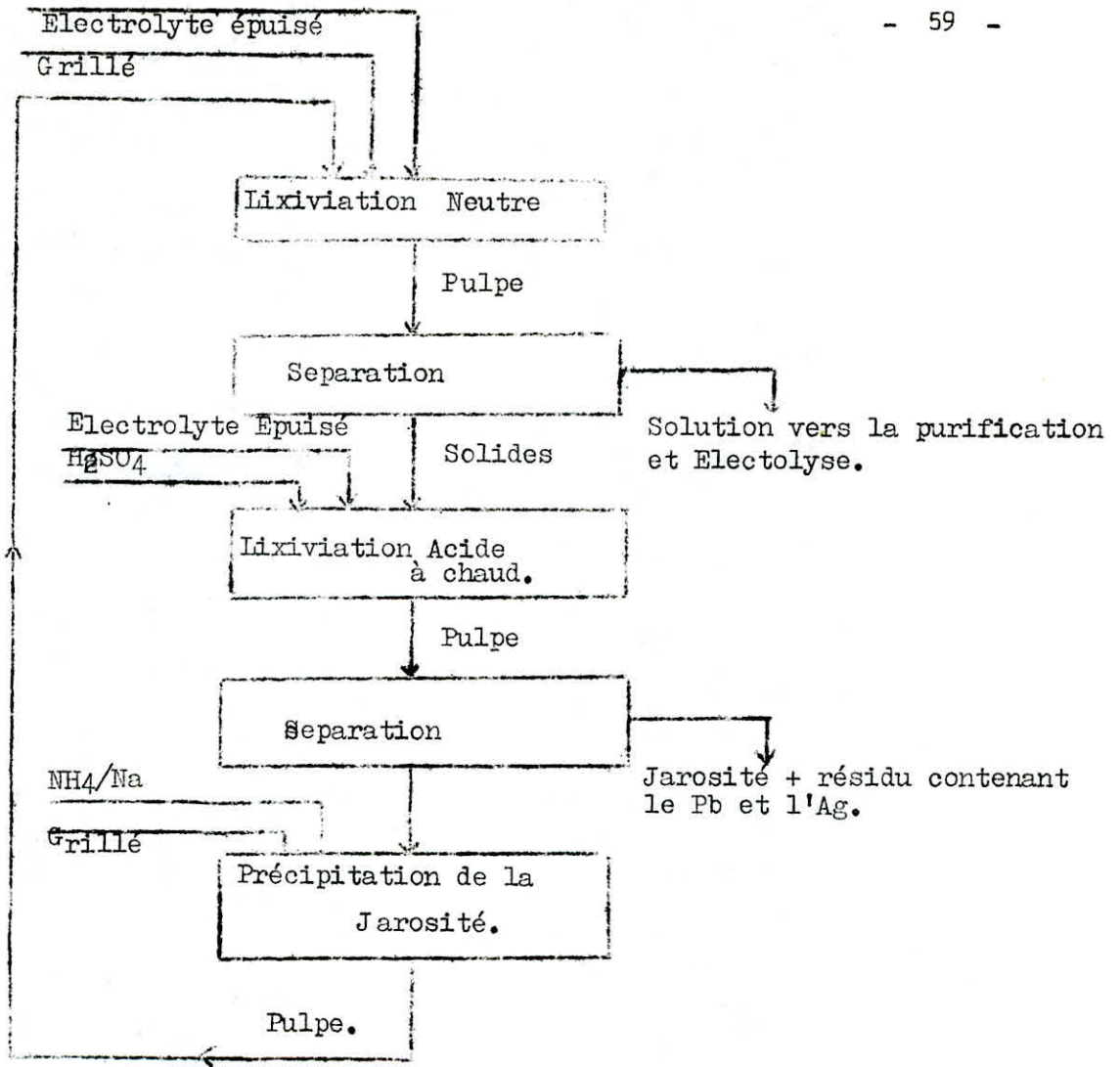
Cependant les solides venant de la précipitation jarosité entrent dans l'étape de la lixiviation acide à chaud avec l'underflow neutre.

AVANTAGES D'UN TEL PROCEDE :

1°) La pulpe de la précipitation jarosité contenant le Zinc sous forme de ferrites ou d'oxyde mis en excès lors de la neutralisation est recyclée et donc on peut récupérer le Zn lors de la lixiviation acide à chaud.

2°) Il permet aussi d'avoir un seul résidu.

3°) Le résidu obtenu peut contenir beaucoup de Pb ET d'Ag qui peuvent être récupérés.



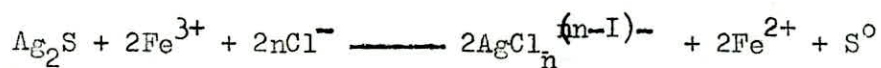
\* Lixiviation acide à chaud avec précipitation de la jarosite qui est retournée à la lixiviation neutre.

4.(6). RECUPERATION DE L'Ag A PARTIR DES RESIDUS.

4.6.(I). MISE EN SOLUTION DE L'Ag :

Pour mettre en solution directe l'Ag sans être gêné par les anions chlorures et sulfures liés à l'Ag, on choisit un milieu de lixiviation chargé en chlorures de calcium acidulé par HCl, ce milieu permet de dissoudre de nombreux éléments dont le Fe, le Zn, le Pb et l'Ag. Tous ces métaux forment des complexes en milieu chlorure.

Les principales équations mises en jeu au cours de la lixiviation en milieu chlorures sont les suivants :



4.6.(2). DEROULEMENT D'UNE EXPERIENCE :

Le résidu est attaqué dans un milieu chlorures avec ajout de l'acide chlorhydrique et du NaClO. L'attaque se fait à chaud pH = 2.

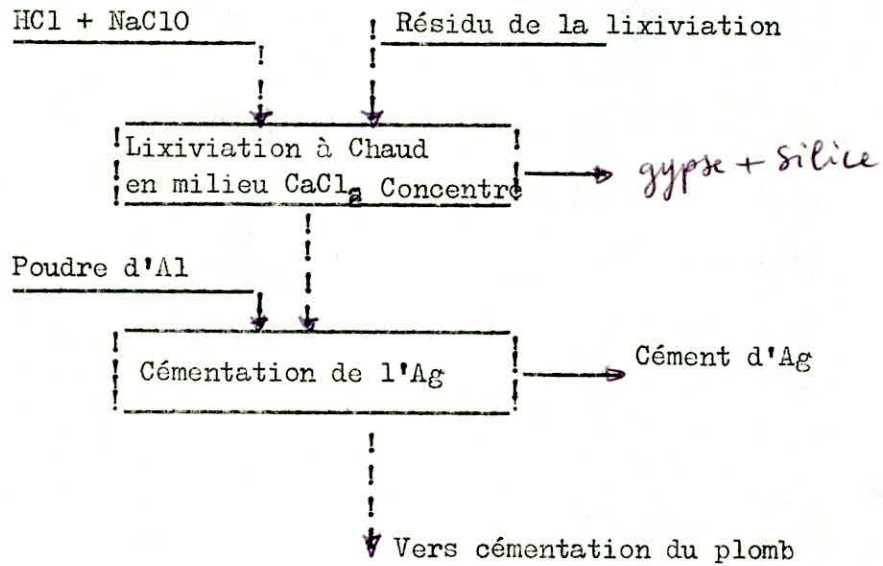
4.6.(3). VALORISATION DE L'Ag :

- Conditions opératoires : T = 80° , pH = 2.

Ceci pour éviter la précipitation d'autres éléments polluants.

Avant d'ajouter la poudre d'Al on ajoute de la poudre de Fe afin de réduire le fer trivalent en fer divalent pour permettre une bonne décantation du ciment d'Ag.

SCHEMA DU PROCEDE UTILISE :



Après le déroulement d'une telle expérience. Il est intéressant de connaître l'analyse de la solution, après Cémentation.

- ANALYSE DE LA SOLUTION APRES CEMENTATION DE L'Ag.

Tableau :12 Analyse de la solution après la cémentation

Eléments	( g/l )
Ag	0,050
Fe	21,5
K	0,330
Na	3,25
Cu	0,28
Cd	0,35
Pb	1,17
Zn	44,14
Co	0,0097
Ni	0,0206
Mn	2,33

D'après ces analyses, nous remarquons qu'une quantité d'Ag reste en solution et elle n'est pas cémenté et ceci est inévitable. Ce qui nous permet de dire qu'avec la quantité d'Ag se trouvant dans le résidu et qui dépasse rarement les 400 g/l que la récupération n'est pas intéressante.



CONCLUSION.

Les résultats de notre étude sur la récupération du Zinc à partir des résidus de lixiviation sont encourageants.

Ces résultats ont été obtenus par un procédé dit de la jarosité " lixiviation acide à chaud pendant un temps donné, suivi d'une filtration, le filtrat passe à la précipitation du fer sous forme Jarosité ".

En premier lieu, nous remarquons que plus nous augmentant la concentration de l'acide et plus la dissolution du Zinc augmente. Ceci s'explique par le fait que les ferrites de Zinc se dissolvent à une forte concentration.

En faisant varier la température on remarque que plus on augmente la température, plus la dissolution du Zinc augmente. De ce fait il est donc nécessaire de travailler à une température convenable.

La variation du temps permet aussi de déterminer le meilleur temps avec lequel on a une grande dissolution du Zinc.

Les meilleurs résultats ont été obtenus dans les conditions suivantes de lixiviation :

Paramètres		Concentration		Température°C			Temps	(heures)
Element g/l		240	250	90	100	110	3h30	4h
Zn		37,85	38,75	31,3	32,25	34,37	32,91	33,34

Les conditions de travail suivantes :

- La température de lixiviation est de 100°C.

- La concentration de l'acide est de 250 g/l.

- Le temps de lixiviation est de 3h30.

Nous sommes persuadés qu'avec un tel procédé et dans les conditions de travail suivantes :

- L'acide concentré à 240 g/l.
- La température allant de 90 à 95° C.
- Avec un temps compris entre 3h30 et 4h.

On peut obtenir une très bonne dissolution du Zn et donc un bon rendement d'extraction.

Avec les moyens mis à notre disposition et vu les délais impartis qui nous ont été donnés, il nous a été malheureusement difficile de faire une étude complète.

L'intégration d'un tel procédé dans le circuit de lixiviation de l'unité d'électrolyse de Ghazaouet est donc possible tout en évitant de grandes modifications.

Nos essais ont été des essais d'orientation, nous espérons voir ce travail repris afin de pouvoir optimiser tous les facteurs et paramètres et par là faire une approche technico-économique du procédé envisagé.

Concernant la récupération d'Ag, nous faisons remarquer qu'il est pour le moment difficile d'arriver à des résultats significatifs. Ceci est dû essentiellement à la quantité d'Ag contenu dans les résidus et qui dépasse rarement les 400 g/t.

Pour mieux cerner le problème, il serait intéressant de travailler avec des méthodes appropriées afin de pouvoir arriver aux résultats escomptés.

--Listes des figures --

FIG: 1- PULPAGE -----	5
FIG: 2- LIXIVIATION NEUTRE -----	8
FIG: 3- LIXIVIATION ACIDE -----	12
FIG: 4 - FILTRATION -----	13
FIG: 5- DIFFRACTOGRAMME DE L'ECHANTILLON PRUT -----	
FIG: 6- DIFFRACTOGRAMME DE L'ECHANTILLON CALCINE -----	
FIG: 7- DISPOSITIF EXPERIMENTAL-----	45
FIG: 8-GRAPHE REPRESENTATIF DEL'INFLUENCE DE LA CONCENTRATION	50
FIG: 9 <del>66</del> -INFLUENCE DE LA CONCENTRATION SUR LE PASSAGE DU Fer DANS LA SOLUTION DU Zinc <del>66</del> -----	
FIG: 10 - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA MISE EN SOLUTION DU Zinc -----	52
FIG: 11- INFLUENCE DELA TEMPERATURE SUR LE PASSAGE DU FER EN SOLUTION AVEC LE ZINC -----	
FIG: 12- INFLUENCE DU TEMPS A CHAUD SUR LA MISE EN SOLUTION DU ZINC -----	55
FIG:13- INFLUENCE DU TEMPS A CHAUD SUR LE PASSAGE DU FER DANS LA SOLUTION DU ZINC -----	
FIG:14- INFLUENCE DU TEMPS A FROIDS SUR LA MISE EN SOLUTION DU ZINC -----	57

- Listes des tableaux -

Tableau :1	Eléments majeurs -----	33
Tableau :2	Eléments mineurs -----	35
Tableau :3	Conditions d'analyse aux R.X échantillon brut ----	36
Tableau :4	Conditions d'analyse aux R.X échantillon calciné -	37
Tableau :5	Analyse du grillé -----	39
Tableau :6	Teneur en eau -----	40
Tableau :7	Analyse de la densité -----	41
Tableau :8	Influence de la concentration -----	42
Tableau :9	Influence de la température -----	51
Tableau :10	Influence du temps par une attaque à chaud -----	54
Tableau :11	Influence du temps par une attaque à froid -----	56
Tableau :12	Analyse solution après cémentation de l'Ag -----	62

BIBLIOGRAPHIE.

- (1)- Techniques de l'Ingénieur Form M2272 édition . 7-1976.
- (2)- Journées de Zinc; Symposiim. 5.6/2/1976.
- (3)- P.Dreuille. La précipitation de la jarosité et son application;
- (4)- R.Quatpers. Le procédé de purification de l'électrolyte en hydro  
-métallurgie de zinc.
- (5)- V.Arregui, A.R.Gordon And G;Seintveit.  
The Jarosité process-Past, présent and Future.
- (6)- Prof. Winad Métallurgie du Zinc.
- (7)- A.Van.Ceulen, C. Fuesebe.  
Hydrométallurgie Du Zinc et Du Pb.  
Revue de Métallurgie... Juil/AOUT 1982.
- (8)- A.Van.ceulen, C.Fuesebe.  
Traitement des résidus de l'hydrométallurgie de  
Zinc; Revue Métallurgie...Oct/1982.
- (9)- C. Chaussin, G.Hilly; 3 " Métallurgie".  
Tome 2. Elaboration des métaux.

FL . N . N . E . X . E .  
-----<-----

DOSAGE DU ZINC.

domaine d'application :

Toutes les blends crues ou grillées et en général toutes les matières contenant du zinc en fortes quantités.

PRINCIPE : L'échantillon est mis en solution à l'aide de brome et d'acide nitrique. Ensuite par addition d'ammoniaque, d'un peu d'eau oxygénée, et de carbonate, on élimine le Fe, Al, Mn, et Pb.

L'addition d'une forte quantité de chlorure d'ammoniaque contrecarre l'entraînement d'un peu de zinc par les hydrates. Sur une partie aliquote de la solution, on ajoute le Ph entre 5,5 et 6,0 par l'addition d'HCl, ( indicateur = bleu de bromothymol ) et on le fixe à cette valeur à l'aide d'une solution tampon ( acétate ). Cette dernière solution contient également du thiosulfate pour réduire le cuivre et du fluorure pour complexer les traces d'Al qui ont échappé à la précipitation, on titre ensuite à l'aide d'une solution étalonnée à l'E.D.T.A, en présence de xylénol-orange comme indicateur, dont la coloration passe du rouge au jaune au terme du titrage.

REACTIFS :

- 1- Brome. p.A.
- 2- Acide.Nitrique (  $\text{HNO}_3$ -Concentré ).
- 3-  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( 3 % ).
- 4- Chlorure d'ammoniaque.
- 5- Ammoniaque (  $\text{NH}_4\text{OH}$  ).
- 6- Carbonate d'ammoniaque.
- 7- Bleu de bromothymol.
- 8- Acide chlorydrique (  $\text{HCl}$ -Concentré ).

MODE OPERATOIRE :

I- DANS LES MINERAIS ET LES RESIDUS :

Attaquer un gramme d'échantillon exactement pesé dans un Erlenmeyer avec 21 cc d' $\text{HCl}$  et 7 cc  $\text{HNO}_3$ . Evaporer à sec, reprendre par 20 cc  $\text{HCl}$  et aller à nouveau à sec. Rreprendre par 10 cc  $\text{HCl}$  et chauffer légèrement, ajouter 50cc  $\text{H}_2\text{O}$  et porter à ébullition et filtrer à chaud dans un Erlenmeyer. Laver une fois à l'eau acidulé (  $\text{HCl}$  ) et 3 fois à l'eau chaude. Neutraliser par  $\text{NH}_4\text{OH}$  et ajouter 10 ml d'excès. Porter à ébullition et filtrer à chaud.



Dissoudre le précipité avec 50 ml d'HCl, laver le filtre avec de l'eau chaude, évaporer la solution jusqu'à réduction complète du fer ( la solution devient incolore ), ne pas mettre plus de 2 gouttes d'excès, ajouter immédiatement 50 cc H<sub>2</sub>O + 15 cc HgCl<sub>2</sub> + 200 cc H<sub>2</sub>O + 10 cc H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 5 cc K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + Gouttes d'indication, titrer K<sub>2</sub>G<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Jusqu'à coloration bleu violette.

2- DETERMINATION DU FER DANS LES SOLUTIONS :

Prélever un échantillon contenant 5 à 250 mg de Fe dans un Erlenmeyer et compléter par de l'eau jusqu'à 10 cc, ajouter 25 cc HCl + 10 cc H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 5 cc de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 10 gouttes d'indicateur, titrer avec K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> jusqu'à coloration bleu violette.

CALCUL DU RESULTAT :

Soit V le volume de la solution titrante pour le dosage.

Soit vE le volume de solution titrante pour l'étalon.

Soit P le poids de la prise d'essai.

Soit Pe le poids de zinc pesé pour l'étalon.

$$\text{On a : } \% \text{ Zn} = \frac{V \times \text{Pe} \times 100}{P \times \text{Ve}} \cdot$$

ANALYSE SPECTROPHOTOMETRIQUE.

DOMAINE D'APPLICATION :

Toutes les blendes, le grillé, les résidus, les solutions et en général toutes les matières contenant les éléments en faibles quantités.

MODE OPERATOIRES :

1) MINERAIS :

Peser un gramme de matière convenablement séchée et broyée, le mettre dans un Erlenmeyer, on l'attaque par 21 cc d'HCl + 7cc d' $HNO_3$ , aller à sec puis on ajoute 30 cc d'HCl, bouillir puis filtrer, refroidir et jauger, ensuite on passe l'échantillon dans le spectrophotomètre.

2) SOLUTION :

On passe directement l'échantillon.

SPECTROPHOTOMETRE A UN SEUL FAISCEAU :

Il a une flamme air-acétylique et possédant 4 lampes. Chaque élément à doser possède une lampe à cathode creux dotée de son ampérage, sa longueur d'onde est de son slit ( fente d'entrée ).

Lors du passage d'un échantillon, la solution est aspirée par un tube capillaire et subit une nébulisation dans la chambre avec le carburant ( acetylene ), puis il est forcé sur la tête du.

## 2- SPECTROPHOTOMETRE A DOUBLE FAISCEAUX :

Le spectrophotomètre possède une seule lampe. Le faisceau poussé par un miroir tournant qui le coupe en deux, un faisceau d'analyse et l'autre de référence.

Lors du passage de l'échantillon, la solution est aspirée par un tube capillaire et subit une nébulition dans la chambre avec le carburant et il est forcé sur la tête du bruleur. La dissociation s'efféctue au niveau du bruleur de la flamme air-acétyléne.

Le faisceau d'analyse traverse le bruleur et on a une diminution de l'intensité et cette diminution est mesurée, puis suit l'absorbance de l'échantillon.

L'absorbance de l'échantillon est égale à :

Faisceau de référence

Faisceau d'analyse

Pour déterminer la lecture courbe, il faut tracer une courbe représentant les lectures courbes des étalons, et lorsqu'on a l'absorbance, on peut déterminer la lecture courbe cherchée.

$$\text{Donc le \% \u00e9l\u00e9ment \u00e0 doser} = \frac{Lc \times 100 \times D}{Pe \times 100}$$

Comme le premier spectrophotom\u00e8tre.

L'avantage du spectrophotom\u00e8tre \u00e0 un seul faisceau est qu'il a 4 lampes, ce qui nous permet de passer 4 \u00e9l\u00e9ments en m\u00eame temps, et il est capable de donner directement la lecture courbe, tandis que le spectrophotom\u00e8tre, il ne poss\u00e8de qu'une seule lampe, et qui ne donne pas directement la courbe lecture.

La dissociation s'effectue au niveau du bruleur par la flamme air-acétiléne, en contre partie la lampe emet un faisceau monochromatique spécifique de l'élément à doser.

Au niveau du bruleur et lorsqu'il y'a passage de ce faisceau, il y'a diminution d'intensité du faisceau et cette diminution est mesurée par un monochromateur, on a une absorbance de l'échantillon il nous donne directement la lecture courbe.

On fait une programmation, on enregistre le nombre d'étalons à passer, on fixe le temps d'analyse à 3 secondes, puis on passe en concentration pour la mesure des etalons en absorbance et enfin on passe les échantillons. Généralement, on passe les éléments de faibles teneurs.

- CALCUL DU RESULTAT :

I) POUR LES MINERAIS :

$$\% \text{ élément à doser} = \frac{Lc \times 100 \times D}{Pe \times 1000}$$

Lc = Lecture courbe.

D = Dilution.

Pe = Prise d'essai.

2) POUR LES SOLUTIONS :

On lit directement la teneur, mais on tient  
compte des dilutions.

