

وزارة التعليم و البحث العلمي

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

المدرسة الوطنية للعلوم الهندسية

المكتبة

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
BIBLIOTHEQUE

DEPARTEMENT DE MINES ET METALLURGIE

PROJET DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat

S U J E T

**Contribution à l'Etude de la
Récupération du Zinc et de
l'Argent à partir des résidus
de lixiviation**

Proposé par :
SNS DE GHAZAOUET BENARIOUA Younes

Etudié par :

Dirigé par :
Mr DJEHLAL Med Lamine

PROMOTION : Juin 1985

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

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

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

»«

DEPARTEMENT DE MINES ET METALLURGIE

PROJET DE FIN D'ETUDES

en vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état

Sujet

***Contribution à l'étude de la
récupération du Zinc et de
l'argent à partir des résidus
de lixiviation***

Proposé par :

Etudié par :

Dirigé par :

S.N.S. DE GHAZAOUET

BENARIOUA Younes

Mr DJEGHLAL Med Lamine

Promotion : Juin 85

ENP - 10, avenue Hacén Badi - EL HARRACH - ALGER

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

لَقَدْ أَرْسَلْنَا رُسُلَنَا بِالْبَيِّنَاتِ وَأَنْزَلْنَا
مَعَهُمُ الْكِتَابَ وَالْمِيزَانَ لِيَقُومَ النَّاسُ بِالْقِسْطِ
وَأَنْزَلْنَا الْحَدِيدَ فِيهِ بَأْسٌ شَدِيدٌ وَمَنَافِعُ
لِلنَّاسِ وَلِيَعْلَمَ اللَّهُ مَن يَنْصُرُهُ وَرُسُلَهُ بِالْغَيْبِ
إِنَّ اللَّهَ قَوِيٌّ عَزِيزٌ

سورة الحديد

وَاللَّهُ تَقَبَّلَ مِنَّا أَعْمَالَنَا وَاجْعَلْهَا خَالِصَةً
لِّوَجْهِكَ الْكَرِيمِ وَوَفِّقْنَا لِلْعَمَلِ بِهَا فِي مَرْضَاتِكَ
آيَةٌ

DEDICACES

- A mes très chers parents, pour leurs sacrifices consentis à mon égard, leurs encouragements qui m'ont été toujours utiles, et leur compréhension qui m'a permis de franchir tous les obstacles rencontrés depuis mon jeune âge.
- A mes frères :
 - Aneur en lui souhaitant la réussite dans son avenir
 - Yahia et son fils prénatal incha-allah
 - Zaïdi et son fils Rédha.
- A mes Soeurs en leur souhaitant une vie paisible pleine de bonheur, de prospérité et de réussite.
- A la mémoire de ma soeur
- A mon neveu Azzeddine
- A toute ma famille et tout particulièrement ABDELHAMID à qui je dois un grand respect.

A mes chers amis et tous ceux qui me sont chers je dédie ce humble travail en guise de respect et de reconnaissance.

Younès BENARIOUA

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer à mon promoteur Monsieur DJEGHLAL Mohamed-El-Amine ma plus vive reconnaissance pour l'aide et les conseils avertis qu'il ma donnés et grâce auxquels j'ai pu mener à bien ce travail.

J'exprime ma gratitude à tous les professeurs qui ont participé à ma formation.

Mes remerciement vont à tous les gens du laboratoire central et continu de GHAZAOUAT qui n'ont menagé aucune peine pour m'aider dans la réalisation de ce projet, particulièrement Messieurs, AZZIZ, SBAA, BELBACHIR, KAMEL OUADJIDI, HAROUET chef de service.

Mes remerciements seront completes, d'oublier tous ceux qui m'ont aidé à l'élaboration de ce travail particulièrement Mourad - Bouzegrane et N.Boufassa.

ملخص

مشروعنا هذا يتضمن دراسة استعادة الزنك والفضة من خلال بقايا التآشين .

لقد اخترنا طريقة قوتيت للزنك ، و طريقة التآشين الحمضي للفضة توصلنا في الاخر الى نتائج معتبرة بعد رفع الحرارة و درجة حموضة الحمض المستعمل .

/// U M M A R Y

Our project consistd of the study of Zinc and silver récupération from lixiviation residues. The Goethite process has been chosen for Zinc and that of acidlixiviation for silver. We have finally obtained satisfatory results through an increase in température and high concentration of the acid used.

R E S U M E

Notre projet consiste en l'étude de la recupération de Zinc et de l'argent à partir des residus de lixiviation. Nous avons choisi le procédé Goethite pour le Zinc et le procédé de la lixiviation acide pour l'argent.

Nous sommes arrivés à des résultats concluants après une élévation de la température et une augmentation de la concentration à l'acide utilisé.

II O M M A I R E

Introduction.....	1
Partie A : ETUDE THEORIQUE	
I. Procédé d'extraction du Zinc.....	4
I.1. Lixiviation.....	4
I.1.1. Pulpage.....	4
I.1.2. Lixiviation neutre.....	5
I.1.3. Lixiviation acide.....	6
I.1.4. Filtration.....	7
I.2. Purification.....	8
I.2.1. Purification à chaud.. ..	8
I.2.1. a . Cuve de traitement.....	8
I.2.1. b . Alimentation en poudre de Zinc.....	9
I.2.2. Purification à froid.....	9
I.3. Electrolyse.....	10
I.3.1. Description du procédé.....	11
I.3.1. a . Circuit normal.....	11
I.3.1. b . Circuit épuisement.....	11
II . Elaboration des résidus de lixiviation.....	13
II.1. Elaboration par voie sèche.....	13
II.1.1. Traitement des résidus: Au Four WAELEZ.....	14
II.1.2. Traitement des résidus dans un cubilot.....	16
II.2. Elaboration des résidus par voie humide.....	17
II.2.1. Procédé dit à la Jarosite.....	17
II.2.2. Procédé de la lixiviation acide.....	18
II.2.3. Procédé commun de la Jarosite et lixiviation acide	20
II.2.4. Procédé dit a hematite ($X Fe_2 O_3$).....	22
II.2.5. Procédé dit a la Goethite.....	22
III. Procédé Goethite choisi.....	23
III.1. Réduction du fer.....	23
III.2. Neutralisation.....	24
III.3. Hydrolyse du fer.....	24

III.3. a)Influence du PH et de la concentration en fer.....	26
III.3. b)Influence de la qualité d'air et de sa dispersion.....	26
III.3. c)Influence de cuivre en solution.....	26
III.3. d)Interference des alcalins et du PH.....	26
III.3. e)Utilisation d'oxygène.....	26
III.3. 1)Qualité du précipité Goethite.....	27

Partie B : ETUDE EXPERIMENTALE

I.1. Analyse du residu de lixiviation.....	30
I.1. a) Analyse quantitative.....	30
I.1. b) Analyse semi quantitative.....	31
I.1. c) Analyse aux Rayonsx.....	32
1) EXAMEN de la Poudre de Naturelle.....	32
2) EXAMEN de la Poudre calcinée a 500°C.....	32
I.2. Analyse du minerai crue Zns....	33
I.3. Analyse du Grille pour la neutralisation.....	33
I.4. Densite du residu de lixiviation.....	34
I.5. Teneur en eau dans le residus de lixiviation.....	35
I.6. Methodologie.....	36
II. Recuperation du Zinc dans les residus de lixiviation.....	38
II.1. Influence de la température.....	40
II.2. Influence de la concentration de l'acide utilisé.....	43
II.3. Influence du temps à chaud.....	46
II.4. Influence du temps à l'ambiante.....	46
III -- Recuperation de l'argent dans les residus de lixiviation...	49
Conclusion.....	52
Annexe.....	
DOSAGE du Zinc par E.D.T.A.....	55
DOSAGE du Zinc dans l'acide et dans l'eau.....	56

I N T R O D U C T I O N

L'élaboration du Zinc à GHAZAOUET se fait par voie hydrometallurgique, les minerais de Zinc sont soumis à une lixiviation par de l'acide sulfurique dilue si cette lixiviation permet de mettre en solution certains éléments et notamment une grande proportion du Zinc, qui est récupéré par électrolyse, elle laisse subsister des matières non solubilisées qui constituent les résidus de lixiviation.

Ceci contiennent, entre autres, encore du Zinc sous forme de ferrite ou sulfure de Zinc, du Plomb, du cadmium, des métaux précieux surtout de l'argent et parfois de l'or qui n'ont pas mis en solution ainsi que des produits insolubles tels que la silice, l'alumine, et divers oxydes.

Il serait donc intéressant de trouver un procédé de lixiviation de façon à mettre en solution le maximum de Zinc, et augmenter le rendement d'extraction en évitant la mise en solution du fer et d'autres impuretés ou du moins éviter leur passage dans la solution électrolytique de $ZnSO_4$. De même il est très important d'enrichir le résidu en augmentant sa teneur en argent.

Le but de notre travail est de fournir deux procédés de traitement des résidus de lixiviation du minerai de Zinc en vue de concentrer et de séparer des composés des métaux récupération du Zinc, et le procédé de la lixiviation acide pour mettre l'argent en cément.

Dans le premier procédé la solution provenant de la lixiviation acide est réduite par la blende crue avec précipitation de soufre élémentaire retournant au grillage.

S'ajout de minerai grillé neutralise l'acide libéré jusqu'à PH 3 l'injection d'air oxyde et précipite le fer sous forme de Goethite, l'acide libéré étant neutralisé par de la bleude grillé.

Le rendement total d'extraction de Zinc avec le traitement des résidus par ce procédé peut atteindre 98 %.

Le procédé Goethite a des avantages suivants .

- plus faible consommation d'acide sulfurique
- pas d'addition de sels alcalins
- concentration plus élevée en fer des residus final plus faible a mettre au crassier.

Dans le deuxième procédé la reduction de l'argent par cementation exige une forte acidité, l'argent est alors précipité par la poudre d'Aluminium.

Le problème du residus de la lixiviation acide est resol - vable par simple enrichissement dans l'hydrometallurgie du Zinc pour recuperer le Zinc et l'argent grâce à une attaque poussé par l'acide utilisé et une élévation de la temperature pendant une durée pouvant aller de 4 à 6 heures.

PARTIE A :

II ETUDE II THEORIQUE :

Le procédé hydrometallurgie d'extraction du Zinc en milieu sulfate permet d'obtenir le Zinc de qualité 99,995 % .

La matière première et principale utilisée est la blende (Zns).

En premier lieu, la blende est grillée à la température de 950°C à 960°C dans un four à lit fluidisé qui traite 300 T/Jour.

La réaction de desulfuration est :



Le SO₂ dégagé est récupéré pour la fabrication de l'acide sulfurique. L'oxyde de Zinc est stocké après refroidissement dans deux silos de 3000 T chacun, il est ensuite soumis aux opérations hydrometallurgiques suivantes :

I-1 LIXIVIATION :

La lixiviation a pour but de mettre le maximum de Zinc en solution par l'acide sulfurique dilué afin de la récupérer par voie électrolytique et faire précipiter le maximum d'impuretés.

L'opération se fait en quatre étapes :

- | | |
|---------------------|------------------------|
| 1- Pulpage | 2- Lixiviation neutre |
| 3-Lixiviation acide | 4- Filtration (lavage) |

A.I.11 : PULPAGE :

L'oxyde de Zinc est attaquée par une solution d'acide sulfurique appelée "acide de tête" de concentration 10 - 20 g H₂ SO₄ libre/litre ou on a la mise en solution de 20 - 30 % de ZnO



L'opération se déroule dans une cuve de 25 M³ fortement agitée. A la sortie, on doit y avoir PH = 5,1 - 5,2

.../...

Dans la cuve de préparation de 25 m³ sont collectés et mélangés le retour purification, le retour dragage des cellules; le filtrat du filtre rotatif et le retour cellules d'électrolyse.

On ajoute MnO₂, MnO, Fe So₄ dont les rôles sont :

MnO₂ : Oxydant fort pour oxyder le fer ferreux en fer ferrique

MnO : Pour maintenir une certaine concentration de manganese dans le circuit d'électrolyse environ 3 g/L .

FeSo₄: Pour combler le manque de Fe²⁺ qui sert après son oxydation comme entraîneur d'impuretés au niveau des decanteurs par débordement la solution passe dans une cuve de mélange, où la surverse des decanteurs de la lixiviation acide est ajoutée .

AI.1.2 : LIXIVIATION NEUTRE :

But : Mettre environ 50 % de Zinc oxyde ZnO en solution et précipiter la majeure partie des impuretés gênantes pour l'électrolyse l'opération se déroule dans quatre cuves de 25 m³ chacune placées en série.

La réaction de mise en solution est :



La réaction de précipitation est :



La pulpe formée est refoulée par une pompe centrifuge vers les hydrocyclones où on aura la séparation des grosses particules qui descendent dans un broyeur humide à boulets pour pouvoir être recyclées avec l'acide de tête.

.../...

Les fines particules inferieures à 75 μ m partant avec la solution vers les cuves de traitement de la lixiviation neutre.

6

Le retour cellules d'acidité de 160 g H₂ So₄ libre/litre est ajouté au niveau de la première et la deuxième cuves de telle sorte a avoir un PH de 5,1 - 5,2 à la sortie de la quatrième cuve. Une injection d'air comprimé (1,2 - 1,5 Kg/Cm²) en bas des cuves est installée pour contribuer à l'obtention de fer ferreux en fer ferrique et donner un mouvement ascendant à la pulpe afin de passer à la cuve suivante :

Consignes de décharge neutre	Fe ²⁺ : 5 mg/L
	Zno : 12 g/L
	PH : 5,1 - 5,2

A la sortie de la quatrième cuve, on ajoute un flocculant AS 34 dont le but est d'agglomirer les particules solide et permettre une bonne decantation.

* Décantation

Deux décanteurs de capacité 400 m³ chacune sont placés en parallèle le but d'avoir une décantation continue.

L'Hydroxyde de fer Fe (OH)₃ insoluble au PH = 5,1 - 5,2 entraine avec lui par absorption d'autres métaux (As, Sb, Sn, Ge, Al, Pb, Ca)

Les métaux (Co, Ni, Cd, Cu, Mn) dont les hydroxydes sont solubles au PH de 5,1 - 5,2 restent en solutior.

La surverse appelée "over flou neutre" est récupérée dans un bac de stockage pour être ensuite véhiculée vers la purification.

Les boues sont soutirées et pompées vers les cuves de la lixiviation acide ou elles subissent une deuxième traitement .

A.I.1.3 LIXIVIATION ACIDE :

L'utilisation de minerai de plus en plus riche en fer conduit à des residus d'attaque neutre, de plus en plus riche en Zinc en raison de la formation de ferrite au Grillage.

.../...

L'oxyde de Zinc particulièrement attaqué aux traitements est retraité une seconde fois dans quatre autres cuves en milieu acide . L'acide d'attaque relativement concentré à chaud ce qui permet la mise en solution des ferrite de Zinc.

La précipitation de fer sous une forme facilement filtrable. Le résidu de la lixiviation neutre est soutiré du décanteur sous forme d'une pulpe qui contient 10 - 15 % de Zn entrant.

L'attaque se fait selon la réaction :



L'opération est basée sur le même principe que la lixiviation neutre elle est réalisée en quelques étapes, les séparation intermédiaires se faisant par decantation. La température est portée à 90° C un ajout d'acide de retour et acide sulfurique concentré.

Ce dernier permettant d'équilibrer les sorties en sulfate. L'acide est porté à 200 g/l .

* Décantation :

On ajoute un flocculant As 20 à la rentrée des deux décanteurs la surverse acide rejoint la goulotte d'alimentation de la cuve de pulpage vers la cuve de mélange.

La surverse "UNDER Flow" est soutirée à l'acide d'une pompe à diaphragme et envoyée directement vers le filtre relatif.

A.I.1.4. FILTRATION :

Le but de la filtration est de récupérer le Zinc soluble et contenu dans les boues de la lixiviation acide par lavage avec l'eau chaude, le gâteau du filtre relatif.

Le filtrat rejoint l'acide de tête et les boues sont stockées pour être commercialisées après avoir séchées et agglomérées.

.../...

A.I.2 PURIFICATION :

Le procédé de cementation s'effectue en continu.
On précipite les impuretés nuisibles pour l'electrolyse par ajout de la poudre de Zinc.

L'opération de fait en deux étapes :

A.I.2.1 PURIFICATION A CHAUD :

Cette étape consiste principalement à éliminer le cobalt nickel et le cuivre à une température de 75° C et en présence d'activateur à savoir :

L'antimoine et le cuivre dans quatres cuves placées en série. La surverse provenant de la lixiviation neutre est pompée vers un échangeur à vapeur type Rosebladt où elle est portée de 50°C à 75°C.

La solution chauffée est vehiculée vers une cuve de mise en solution d'une capacité de 25 m3 où s'opèrent l'ajout de Sb2 O3 et Cu So4.

Les quantité de cuivre doit être 175 - 200 mg/l, chaque concentration de cobalt exigent un ajout d'antimoine par exemple si la concentration en cobalt est 0-5 mg/l il faut 2 mg Sb2o3/l
5-10 mg/l il faut 3 mg Sb2o3/l.

Aprés un temps de sejour moyen de 20 min de mise en solution la surverse se deverse dans un chenal alimentant les cuves de traitement.

a- CUVE DE TRAITEMENT :

- Nombre de cuve : 4 placées en serie
- Capacité : 25 m3 chacun

elle sont mines d'agitateurs à hilice de puissance 7,5 Kw
PH : 5,2 - 5,4

Les cuves sont prévues pour traiter un debit de 50 m3/h de solution à purifier pour un temps de sejour moyen de deux heures.

.../...

Le débit prévu par le constructeur n'étant plus suffisant pour accomplir la demande de l'atelier d'électrolyse, on l'a augmenté à 70-80 m³/h ceci implique que le temps de séjour moyen diminue.

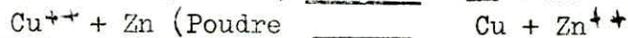
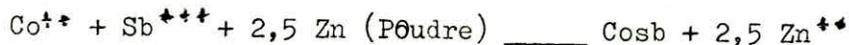
Pour compenser ce défaut, un excès plus grand de poudre de Zinc (80-160 Kg par tonne de Zinc produite) est ajouté au lieu de 45 Kg par tonne de Zinc produite prévu originellement.

b- ALIMENTATION EN POUVRE DE ZINC :

Une trémie de capacité de 10 tonnes alimentée par un contenu de transport déverse la poudre de Zinc dans un couloir vibrant alimentant la cuve n° 1 un ajout supplémentaire de la poudre se fait au niveau de la troisième cuve si la teneur en cobalt est excessivement grande.

L'ajout de la poudre de Zinc est en fonction du débit et de la teneur en cobalt dans l'électrolyte.

Les réactions de la cementation sont :



À la sortie de la quatrième cuve la teneur en cobalt doit être (0,25 mg/l), le cobalt joue le rôle d'un témoin de la purification à chaud.

S'il est convenablement cimenté d'autres impuretés comme Ni, Cu, An le sont également.

De la quatrième cuve, la solution est refoulée à l'acide d'une pompe centrifuge vers les trois filtres presse à chaud dont un est en marche et les deux autres sont en arrêt chaque filtre presse à une surface filtrante de 140 m² la pression maximale de filtration est de 3 Kg/Cm².

Le filtrat rejoint les cuves de la purification à froid et les boues ramener au repulpage neutre ou on récupère l'excès de Zinc.

A.I.2.2. PURIFICATION À FROID :

Cette étape sert à éliminer le Cd restant et les dernières traces de cuivre en utilisant généralement 1 g de Zinc/l à une température de 72°C.

.../...



La cémentation se passe dans deux cuves placées en série de 25 m³ chacune, elles sont munies d'agitateurs semblable à ce de la purification à chaud le PH de la solution doit être 5,2 - 5,4 .

10

A la sortie de la deuxième cuve la teneur en Cd doit être normalement inférieur à 0,2 mg/l. La réalité est que l'électrolyte attingne souvent 1,2 mg Cd⁺⁺/l celui est due au manque de refroidissement de la solution sortie filtre presse à chaud.

On rappelle que à la haute température provoque la redissolution du Cd .

La solution est envoyée sous une pression de 2 Kg/Cm² vers les trois filtres presses à froid (2 en marche, 1 en arrêt) de 60 m² chacun.

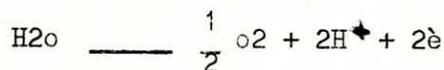
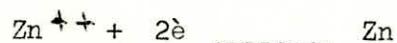
Le filtrat appelé solution purifiée est stocké dans trois tanck de 350 m³ chacun ou decoutent les sels basiques ainsi pour le refroidissement de la solution.

Les boues sont expédiées vers le repulpage neutre.

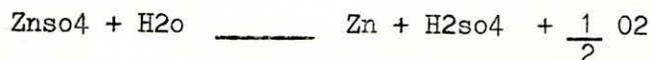
A.I.3 ELECTROLYSE :

L'électrolyse de Zinc se fait en milieu acide, l'opérateur consiste à déposer les ions Zn⁺⁺ sur la cathode en Al et à oxyder l'eau à l'anode en Pb argentifere.

Réaction d'oxyde - réduction



La réaction globale est



.../...

Une réaction secondaire qui se passe à l'anode est la formation de MnO_2



Le MnO_2 formé protège les anodes contre l'attaque des chlorure.

A.I.3.1. DESCRIPTION DU PROCÉDÉ :

Il existe deux circuits de déposition du Zinc.

A.I.3.1.a. CIRCUIT NORMAL :

Il est composé de 216 cellules contenant chacune 40 cathodes et 41 anodes de 16 m² chacune.

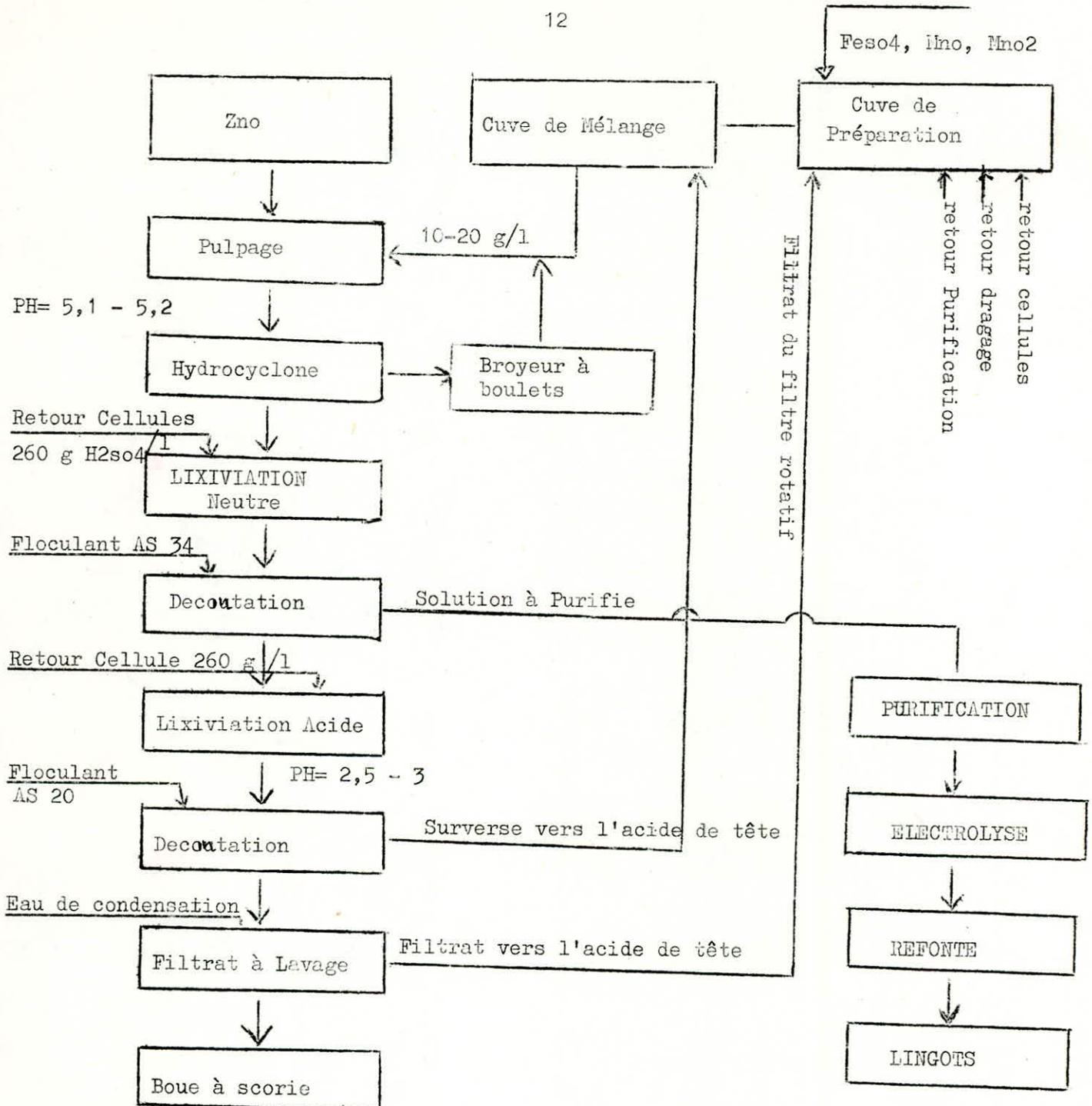
La solution purifiée venant des tanks avec une teneur de 150 g/l est additionnée à l'électrolyte sortie du circuit normal dans une cuve de roulement primaire.

Le débit est réglé de façon à obtenir une teneur en Zinc de 60 - 65 g/l et une acidité de 140 - 150 g H₂ SO₄/l.

La Solution est refroidie par des aéro réfrigérantes à 32 - 34°C puis véhiculée à travers une goulotte vers l'électrolyse.

I.3.1.b. CIRCUIT ÉPUISEMENT :

Il est composé de 72 cellules, le circuit est alimenté par une cuve de roulement secondaire ou le débordement de la cuve de roulement primaire et la sortie du circuit épaissement s'additionnent en formant une autre électrolyte de composition 55 - 60 g de Zinc/l et 170 - 175 g de H₂ SO₄ libre/l. La solution est refroidir à 32 °C et véhiculée vers les cellules.



FLOW-SHEET DE LIXIVIATION

A.II. ELABORATION DES RESIDUS DE LIXIVIATION :

L'élaboration de Zinc et de l'argent en milieu sulfurique à partir des résidus de lixiviation comporte les opérations suivantes.

- a)- Elaboration par voie pyrometallurgique (Sèche)
- b)- Elaboration par voie hydrometallurgique (Humide)

A.II.1. ELABORATION DES RESIDUS PAR VOIE SECHE :

Les résidus, décantés dans le thickenner de lessivage acide et séparés de la solution sur les filtres rotatifs, ont après levage une tenue voisine de 16-18 % en masse. Ils étaient, jusqu'à ces dernières années traités dans les fours Waelz ou dans des fours à Cuve.

A.II.1.1. TRAITEMENT DES RESIDUS : AU FOUR WAEELZ :

Ce procédé est très souvent utilisé, en particulier dans les usines combinats plomb - Zinc, où les résidus de lixiviation sont traités en mélange avec le laitier des Water-Jackets à plombs, riche en Zinc.

Ce procédé consiste, après un séchage préalable des résidus, à les traiter en mélange avec du poussière de coke dans un four tournant qui peut par exemple avoir 40 m de longueur et 2 à 3 m de diamètre. Le traitement dans les fours qui est légèrement incliné, se fait à une température de 1200 à 1400 C.

Le four travaille en continue. Le chargement se fait à la partie haute du four, par laquelle sortent les gaz avec les matières entraînées par volatilisation. La charge se déplace progressivement le long du four et sans forme d'une scorie, se décharge à la partie basse. On peut distinguer, dans la longueur du four trois zones :

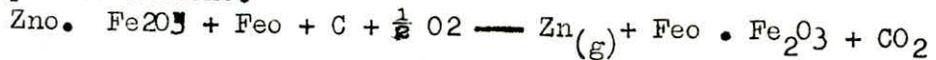
- Dans la première zone, la charge sèche et la température s'élève à 1050 - 1100°C grâce aux gaz chauds circulant en sens inverse. Cette zone a une longueur de 4 à 6 mètres.
- La charge pénètre ensuite dans la seconde zone, zone de réaction ou de volatilisation où elle s'enflamme. Dans cette zone qui a une longueur de 15 à 20 mètres, les composés de Zinc sont réduits et le plomb est volatilisé sous forme d'oxyde.

La température dans cette zone varie de 1200 à 1400°C.

- Après cette seconde zone, la scorie restante pénètre dans la troisième zone et se refroidit dans les 5 à 10 derniers mètres du Four.

L'air soufflé en bas des fours se réchauffe dans cette Zone la température du mélange coke scorie déchargé est environ 800°C.

Dans le four Waelz, le zinc qui se trouve sous forme de férîte ou de silicate, est déplacé par les bases plus forte et réduit par le carbone.



La vapeur de zinc est oxydée par l'oxygène de l'air soufflé. En même temps, le plomb est volatilisé sous forme d'oxyde et de sulfure très volatils.

.../...

L'oxyde et le sulfure de zinc peuvent aussi être réduit , par le fer libre provenant de la production des oxyde de fer dans le four. Le cuivre et l'argent restent dans les scories qui peut aussi contenir 1 à 1,5 % en masse de Zinc.

La scorie est enrichée dans une laverie qui, par difference de densité, permet aussi une récupération de poussière de coke rechargée dans le four en mélange avec les résidus à traiter. La teneur massique en cuivre dans la scorie débarrassée du coke peut atteindre 3 à 4%, sa teneur en argent 200 à 400 grammes par tonne.

La scorie est alors traitée pour la récupération de ces métaux. Pour la bonne marche, le rapport Zinc/plomb dans le mélange des résidus traités ne doit dépasser 3 à 4.

Les Oxydes volatilisés sont séparés, après refroidissement dans les filtres à manches, ils contiennent 50 à 55 % et 10 à 15 % de plomb ainsi que 95 % de Cd dans le résidu de lixiviation.

Ils sont traités dans un atelier séparé de mise en solution, par l'électrolyte, retour dans cellules d'électrolyse. La solution de sulfate de Zinc est envoyé dans le circuit général, le résidu insoluble de sulfate de plomb qui titre 45 à 50 % en masse de plomb est envoyé à l'usine de Plomb.

.../...

A.II.1.2. TRAITEMENT DES RESIDUS DANS UN CUBILOT :

Les résidus après séchage dans un four rotatif et addition d'une petite quantité de poussière de coke, sont agglomérés à chaud en boulets sur une presse à alvéoles. Dans cette opération on se sert de brai fondu comme liant. Les boulets en mélange avec du coke, sont chargés dans un four à cuve. on ajoute à la charge, généralement riche en fer, du calcaire et de la silice sous forme de roches, pour avoir un laitier fusible.

Le vent soufflé au cubilot est préchauffé (400 à 500° C). Le plomb à l'état d'oxyde et le zinc à l'état de vapeur sont volatilisés.

A la sortie de l'appareil, la vapeur de Zinc et les Gaz brûlent. La chaleur de combustion est utilisée pour produire de la vapeur dans une chaudière placée dans le circuit de dépoussirage. Le mélange d'oxyde de zinc et de plomb à une composition comparable à celle des oxydes Waelz. Les matières stériles et l'oxyde de fer forme un laitier, le soufre contenu dans la charge forme avec le cuivre et une partie du fer, une matte qu'on vide périodiquement avec le laitier. La séparation de la matte et du laitier se fait par différence de densité.

La matte contient 5 à 6% en masse de cuivre et les métaux précieux contenus dans le miherai, elle est traitée pour le cuivre. Les oxydes sont mis en solution comme dans le cas des oxydes Waelz. Après filtration, la solution de sulfate de zinc retourne dans le circuit de mise en solution.

Le résidu insoluble titre 40 à 50% en masse de plomb. Il est envoyé dans une Usine à plomb.

Le procédé permet une très bonne récupération de métaux contenus dans les résidus de lixiviation, mais nécessite l'utilisation d'un bon coke, matière de plus en plus difficile à approvisionner .

.../...

A.II.2. ELABORATION DES RESIDUS DE LIXIVIATION PAR VOIE HUMIDE :

Dans les résidus de lixiviation acide, le zinc se trouve surtout sous forme de ferrite, ces ferrites sont solubles à chaud dans une solution plus concentrée d'acide sulfurique.

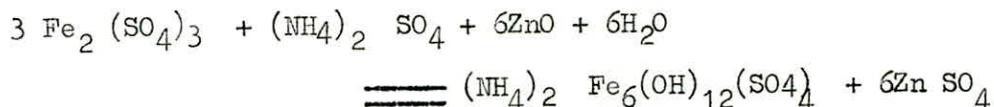
Les ferrites une fois mises en solution, plusieurs procédés de séparation du fer de la solution ont été mis au point.

A.II.2.1. PROCEDE DIT A LA JAROSITE :

Ce procédé est le plus ancien. Le fer trivalent est directement précipité sous forme d'un composé appelé Jarosite de formule $H_2 (Fe_6(OH)_{12}(SO_4)_4)$

Où H représentent un métal alcalin (Na, K, ...), ou l'ion ammonium la jarosite est généralement précipitée en deux étapes à contre courant la première à 10g l'acide sulfurique et la seconde à PH = 5

L'acidité est contrôlée par l'addition de calcine à fin de récupérer un max de Zinc, la Jarosite est levée avec une solution contenant 40g 'l d'acide sulfurique avant d'être filtrée réaction 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.

Quelque soit le mode de précipitation du fer, l'insoluble obtenu doit être stocké avec précaution, en utilisant des lagunes étanches par exemple les masses considérables des boues obtenues constituent un problème majeur pour l'hydro-métallurgie de Zinc.

.../...

A.II.2.2. PROCÉDE DE LA LIXIVIATION ACIDE :

Le résidu correspond à une lixiviation acide réalisée en deux étapes avec décautation intermédiaire. Les conditions opératoires adoptées entraînent la dissolution de la majeure partie des ferrites de Zinc résiduels, ainsi que la dejarosite se formant inévitablement dans le cas de la lixiviation en deux étapes.

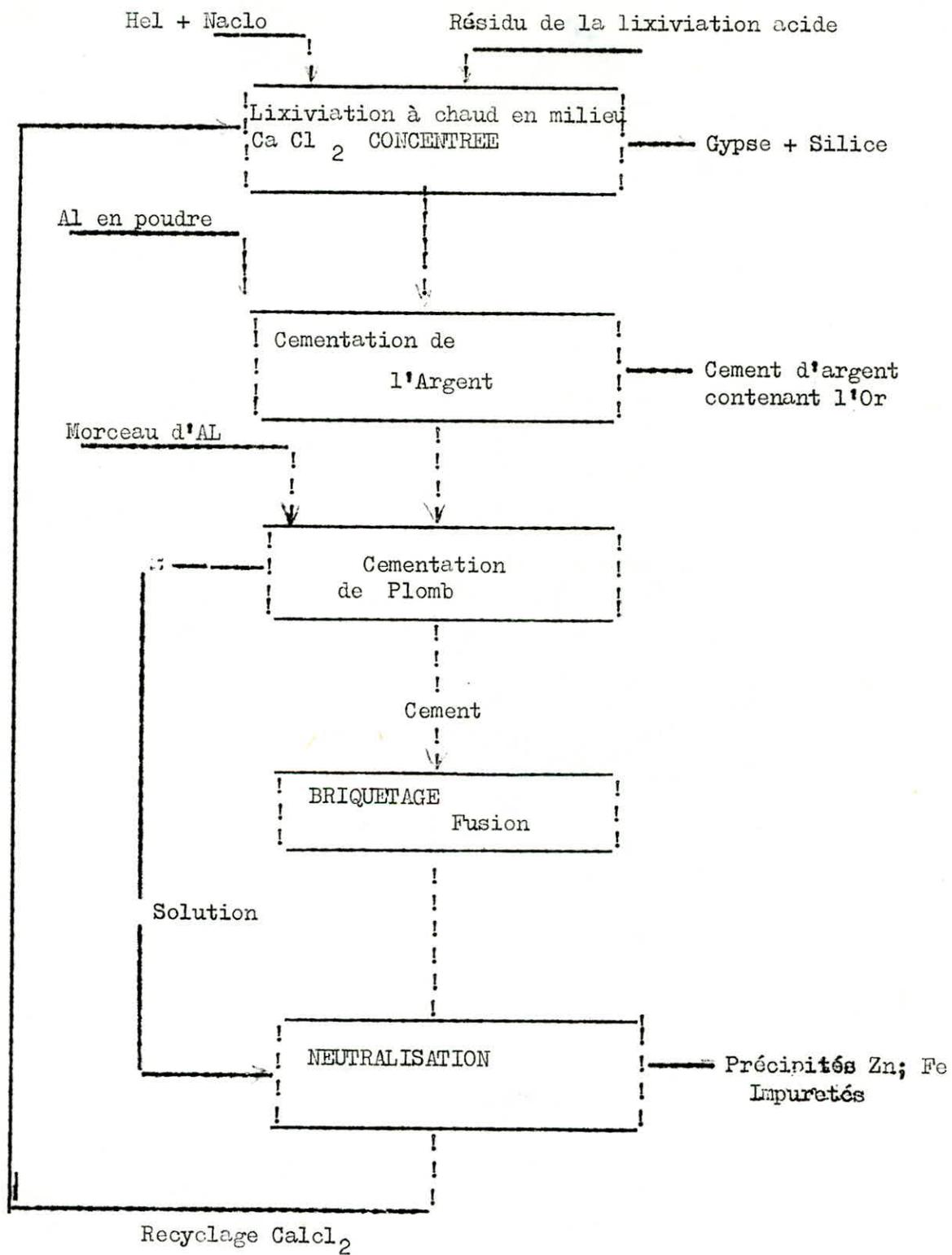
Les nouvelles conditions adoptées concernant l'ajonction d'une troisième lixiviation acide en prenant la précaution d'épaissir les pulpes au maximum dans les déconteneurs. Ceci permet d'élever l'acidité de l'étape la plus acide à 200g/l d'acide sulfurique. D'autre part, la température est portée à 90°C à cette température on peut valoriser l'argent et l'Or. Ce refroidissement n'est pas admis, car le précipité ne doit pas être contaminé par du chlorure de plomb. La réduction de l'argent par cémentation exige un PH égale à Z, sans toutes fois monter au dessus pour éviter la précipitation de divers éléments polluant ensuite le précipité. En outre la décontation du ciment se déroule convenablement si elle est précédée de la réduction du fer trivalent en fer divalent par action de fer en poudre.

L'argent est alors précipité par la poudre d'aluminium selon l'équation.



Le Schéma du procédé n° reprend des différentes opérations hydrométallurgiques suivant la mise en solution en milieu chlorure.

.../...



A.II.2.3. PROCÉDE COMMUN DE LA JAROSITE ET LIXIVIATION ACIDE

Le Schéma du procédé N°3 reprend les différentes opérations hydrométallurgiques suivant la mise en solution.

Par addition jusqu'à PH égale 8 d'ammoniaque à la solution sans fer issue de l'extraction liquide - liquide, l'arsenic, l'indium, le cadmium précipitent tandis que le zinc et l'argent se complexent avec l'ammoniac et restent en solution comme le plomb et le calcium.

Dans le milieu chloruré et ammoniacol, le produit de solubilité élevé du sulfure d'argent permet de précipiter ce composé par addition d'anions sulfures. La cénitique est très rapide. La filtration de l'insoluble est cuite.

La tension de vapeur de l'ammoniac est d'une atmosphère à 110C au dessus de telles solutions. Par suite en ajoutant de la chaux à la solution et en chauffant à ébullition, les chlorures d'ammonium et les complexes métalliques avec l'ammoniac se détruisent tandis que l'hydroxyde de zinc précipite et que l'ammoniac passe en phase vapeur, puis est absorbé par l'eau avant être recyclé dans le procédé. L'hydroxyde de Zinc précipite filtre, lavé est recyclable dans l'hydrometallurgie du zinc en intercalant une opération intermédiaire de déchloruration.

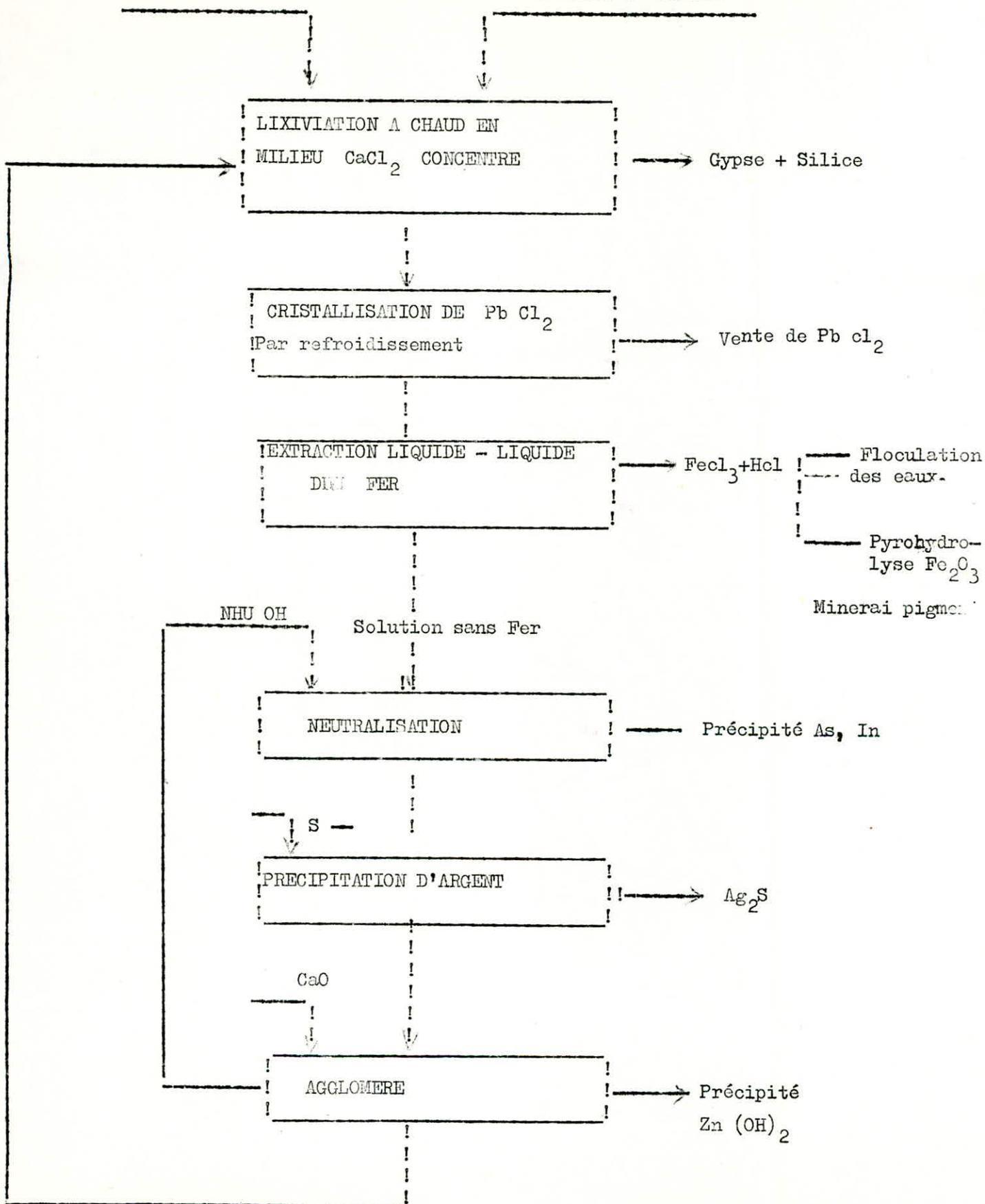
A la fin pour des raisons économiques, la solution de chlorure de calcium obtenue en queue de procédé ne peut être rejetée.

Avant de la recycler à la lixiviation, il est nécessaire de la concentrer en évaporant une masse d'eau égale à celle qui entre avec les matières à traiter et par les eaux de lavage, diminuée des différentes sorties par les insolubles.

.../...

Hcl

Produit à traiter



A.II.2.4. PROCEDE DIT A HIMATITE ($X Fe_2 O_3$)

22

Ce procédé a été mis en oeuvre pour la première fois au Japon en 1972 le Fer est réduit à l'état divalent par l'anhydride sulfureux.

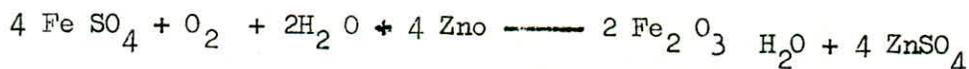


Le Cu^{++} est précipité par H_2S et la solution est neutralisée à $PH = 4,5$ par la chaux donnant un gypse commercialisable. Le fer est ensuite précipité à $200^\circ C$ sous 18 atmosphère d'oxygène.



A.II.2.5. PROCEDE DIT A LA GOETHITE ($FeO.OH$, $Fe_2 O_3 H_2 O$)

Un ajout de minerai grillé neutralisé l'acidité libre jusqu'à PH_3 , une injection d'air à la pression atmosphérique oxyde et précipite le fer sous forme de goéthite , l'acide libre étant neutralisé par de la blende grillé.



Certains corps commune le Cu et la silice agissent comme une catalyseurs d'oxydation.

Dans notre travail nous avons choisi et travaillé avec le procédé Goéthite.

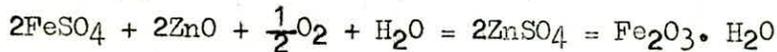
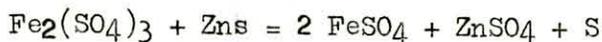
A. III - PROCEDE GOETHITE :

Le goethite $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est le précipité le plus intéressant car il ne contient pas d'ion SO_4 et est très faiblement hydraté; en outre, il présente d'excellentes caractéristiques de décantation et de filtration.

Pour obtenir la précipitation de goethite, il est nécessaire que la solution traitée soit toujours maintenue à une faible concentration en fer ferrique ce que nous amène afaire

- réduction préalable du fer ferrique
- oxydation et précipitation simultanée du fer

Les réactions sont les suivantes



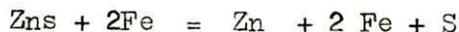
il ne faudra donc qu'une molécule de Zn pour précipiter une molécule de Fe.

Le flow sheet des opérations se présente comme indique au schéma.

A. III. 1- REDUCTION DU FER :

Nous avons choisi la blende comme réducteur du sulfate ferrique pour ne pas introduire dans la solution des éléments étrangers qui pourrait être nocifs pour le flow sheet général y compris la purification et la salle d'électrolyse.

La réaction essentielle est la suivante.



L'opération est conduite à 90 - 95°C et nécessite 6 à 8 heures : elle est contrôlée par un équipement RH qui règle l'addition de blende en fonction du potentiel Redose de la solution. Les sulfures de Fe, Pb, Cu et Cd réagissent également à des degrés divers.

Les rendements de réduction sont de l'ordre de 85 % pour le Zns
25 % pour le FeS
de sorte qu'un excès de blende est nécessaire (Schéma).

Le rendement de réduction du fer doit atteindre 80 % pour que la teneur résiduelle en fer ferrique de la solution soit de l'ordre de 2 g/l : l'excès blende dans ce cas de situe généralement vers 15 à 20 % .

Pour limiter cet excès, on recycle en tête de réduction une fraction importante du résidu soufre séparé par decantation.

.../...

La précipitation de sulfure de cuivre et de cadmium est faible si on ne descend pas en dessous de 1 gramme de Fe /litre. Le résidu filtré est pompé directement vers les fours de grillage où il est injecté sans aucune autre manutention de sorte que l'opération de réduction s'effectue sans aucune perte de métaux.

A. III . 2 - N E U T R A L I S A T I O N :

La neutralisation de la solution après réduction est réalisée dans deux cuves avec une durée de réaction d'une heure. L'acidité est abaissée de 50 g/l à 2-3 g/l de façon à ne pas précipiter trop d'arsenic et éviter une recirculation importante de cette impureté vers le Hot Leach. On constate que la précipitation d'arsenic commence d'autant plus vite que la teneur résiduelle en fer ferrique est faible.

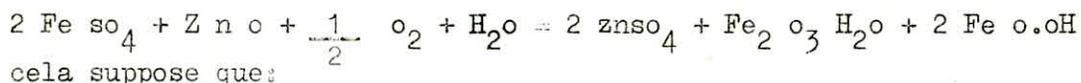
Comme en témoigne le graphique schéma n° 1.

Comme l'opération ultérieure de précipitation de la goethite demande une faible teneur en Fe^{3+} et en acide. On se situe à la neutralisation dans zone où 30 à 40 % de l'arsenic est précipité dans les résidus et recyclé au hautextraction.

A.III.3 - HYDROLYSE DU FER.

L'élimination du fer mis en solution aux étapes précédentes constitue l'opération spécifique du traitement humide des résidus; elle doit permettre en outre d'éliminer les impuretés qui après précipitation au lessivage neutre ont été ensuite redissoutes en grande quantité lors du lessivage des ferrites.

La réaction de précipitation du fer par le procédé Goethite est la suite.



- 1 - L'oxydation du fer soit réalisable par l'air ou l'oxygène
 - 2 - La vitesse de cette réaction soit suffisante pour être d'application industrielle.
 - 3 - La précipitation de Goethite soit suffisamment rapide pour éviter une concentration trop élevée en fer trivalent.
- Les conditions opératoires ont été fixées suite aux observations suivantes.

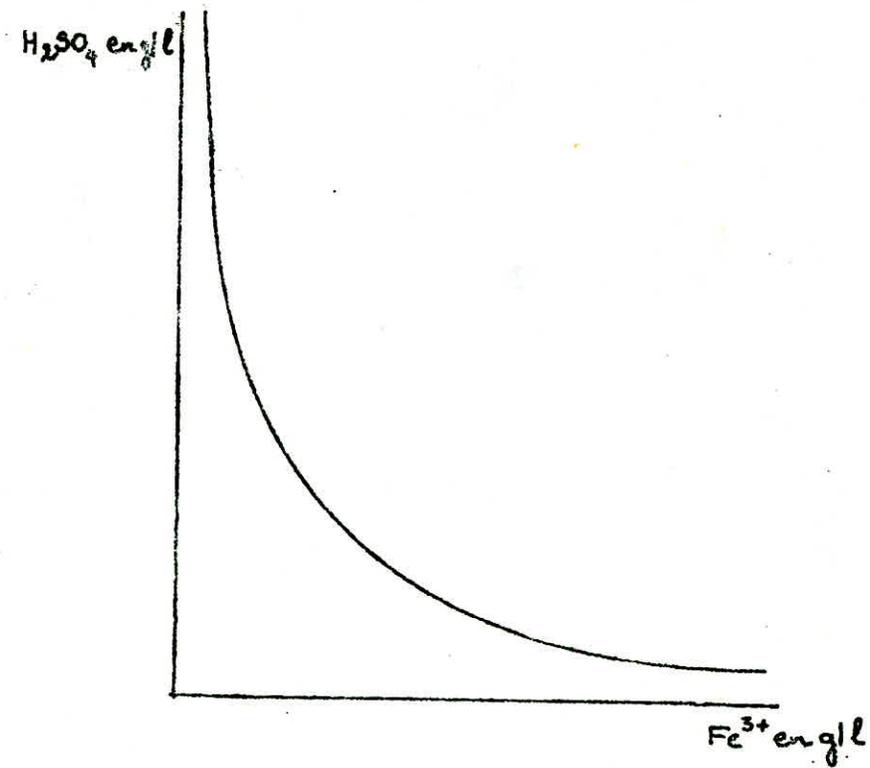


fig n° 1 precipitation de Larsenic

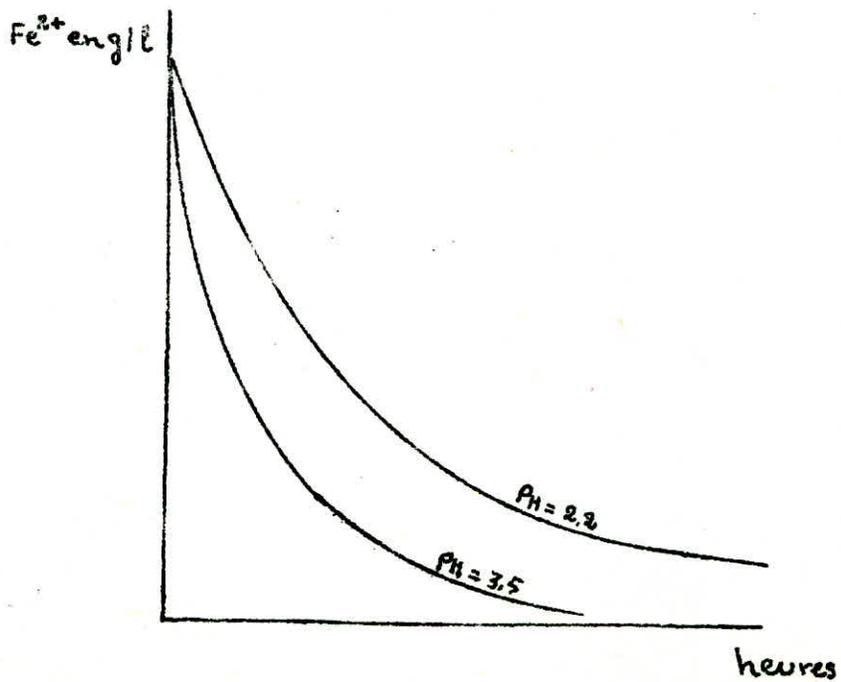


fig n° 2 vitesse de precipitation de Goethite

a - INFLUENCE DU PH ET DE LA CONCENTRATION EN FER .

La vitesse de précipitation de Goethite est doublée si l'on passe d'un PH égale 2,2 à PH 3,5, cette vitesse est indépendante de la concentration en Fe^{++} de la solution excepté aux valeurs inférieures à 2g/l voir figure n° 2.

b - INFLUENCE DE LA QUALITE D'AIR ET DE SA DISPERSION

La réaction se passant en phase liquide, la vitesse de réaction sera d'autant plus grande que la concentration en oxygène dissous sera élevée.

c - INFLUENCE DU CUIVRE EN SOLUTION

Le cuivre agit comme catalyseur de la réaction, fait déjà mis en évidence antérieurement lors des opérations d'oxydation au lessivage neutre . Une teneur en cuivre de l'ordre de 250 mg/l est suffisante pour doubler la vitesse de réaction . A ce niveau la coprécipitation du cuivre est de 2,5 Kg de cuivre/ tonne de Fer précipité.

d - INTERFERENCE DES ALCALINS ET DU PH

On a pu établir qu'en présence de Na notamment, la formation de Goethite n'est nullement gênée par des teneurs de l'ordre de 2 g Na/l pour autant que le PH de réaction soit supérieur à 2.

La formation d'hématite $X Fe_2 O_3$, serait même décelée sporadiquement si le PH est maintenu à 4 .

e - UTILISATION D'OXYGENE

Le rapport stochiometrique que la réaction d'oxydation étant de $9,8 kg Fe/m^3 O_2$, le rendement obtenu à l'usine de la vieille montagne avec utilisation de $10 N m^3 air /m^3$ de réaction se situe à 24 %.

L'utilisation d'oxygène dont ils ont un sur plus disponible suite à l'arrêt du funing, a permis d'augmenter fortement la capacité de leur installations tout en réduisant la perte de calories par entrainement de vapeur.

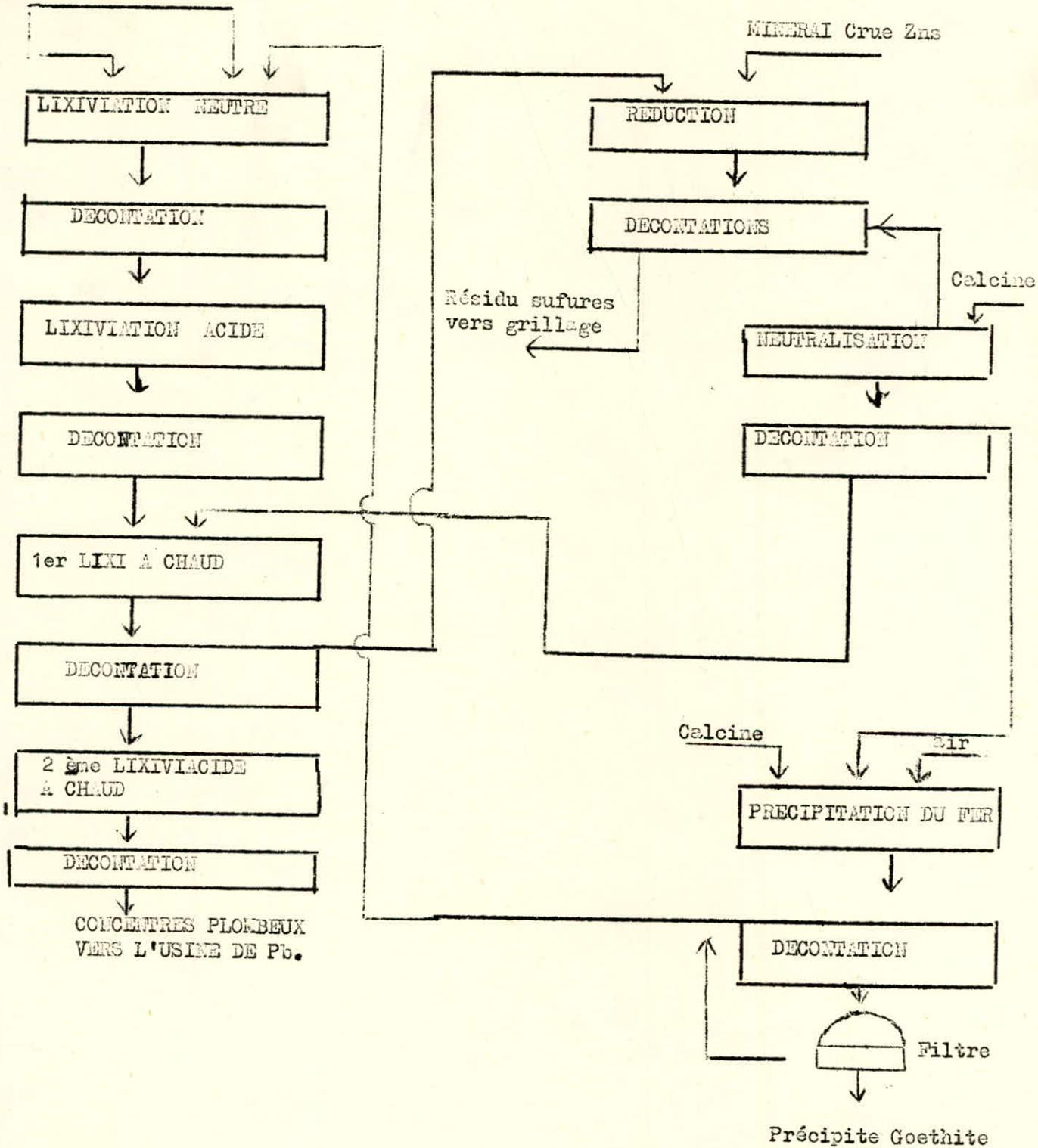
f - QUALITE DU PRECIPITE GOETHITE.

Compte tenu de la cinétique des réactions et des PH assez élevée 3 a 4 le précipité de Goethite contient un excés d'oxydè de zinc n'ayant pas réagi, nous terminions la fin de réaction parrune acidification à PH 2,3 pour améliorer la qualité du précipité Goethite.

En outre le grillé utilisé pour l'hydrolyse contient lui-même des ferrites qui ne sont pas solublisées: il ya intérêt à utiliser pour cette opération des mineraïs contenant peu de fer insoluble.

ALCINE

MINERAL Crue Zns



PARTIE B :

II- TUDE II- XPERIMENTALE :

B.I.1 -- ANALYSE DU RESIDU DE LIXIVIATION

Avant d'entamer nos expériences sur une certaine quantité de résidu de lixiviation, nous avons effectué des analyses quantitatives, semi-quantitatives et aux Rayons x.

B.I.1. a) ANALYSE QUANTITATIVE.

Cette analyse concerne essentiellement le zinc et les éléments majeurs comme le calcium, le fer etc.

L'échantillon de résidu de levage est mis en solution à l'aide de Brome et l'acide nitrique, ensuite par addition d'ammoniac d'un peu H_2O_2 et de carbonate on élimine le fer, Al, Mn, et Pb.

L'addition d'une forte quantité de chlorure d'ammoniac contre courant permet l'entraînement d'un peu de zinc par les hydrates. La solution tampon fixe le P_H , ainsi contient également du thiosulfate pour réduire le cuivre, fluorure pour complexer les traces d'aluminium qui ont échappé à la précipitation. Les éléments majeurs ont fait l'objet d'examen en utilisant les méthodes classiques comme la complexométrie, la gravimétrie et la colorimétrie.

Nous avons déterminé la teneur moyenne en Zinc, Argent et autres éléments de notre résidu de lixiviation en analysant trois échantillons de 1,25 grammes chacun voir annexe pour le mode opératoire.

éléments	1 ^{er} échant.	2 ^e échant.	3 ^e échant.	analyse moyenne
Zinc	15,83	16,62	16,35	16,26
Zinc(H_2SO_4)	7,55	6,90	8,20	7,55
Zinc (H_2O)	3,88	4,32	3,58	3,92
Fer	19,02	16,36	20,47	18,61
Calcium	2,10	3,05	3,46	2,87

B.I.1.b) - ANALYSE SEMI QUANTITATIVE.

Les éléments ont été dosés par l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique avant de faire passer le filtrat de la solution vers l'analyse par absorption atomique. L'opération se fait par deux spectrophotometres l'un a double faisceau l'autre à un seul faisceau. Nous avons detecté la leneur moyenne des éléments en analysant trois échantillons de un gramme chacun le tableau suivant donne les résultats de l'analyse.

éléments	1 ^{er} échant	2 ^e échant	3 ^e échant	analyse moyenne
Argent	352 g/t	275 g/t	305 g/t	310,66 g/t
Cadmium	0,136 %	0,142	0,130	0,136
Cuivre	0,25	0,21	0,31	0,256
Plomb	6,92	6,60	7,05	6,85
Nickel	0,010	0,015	0,009	0,011
Cobalt	0,0036	0,0025	0,0045	0,0035
Manganèse	1,24	1,40	1,37	1,336
Talium	0,0028	0,0039	0,0036	0,0034
Sodium	0,030	0,035	0,027	0,030
Potassium	0,276	0,305	0,315	0,298
Chlore	0,008	0,007	0,008	0,0076
Arsenic	0,05	0,04	0,07	0,057
Magnisium	1,01	1,10	1,07	1,06
Aluminium	0,53	0,56	0,55	0,54
Silicium (SiO ₂)	8,19	8,02	9,24	8,48
Soufre(Zns)	1,16	0,80	0,98	0,98

B.I.1.c) ANALYSE AUX RAYONS x

Le but de l'analyse aux Rayons x est de déterminer qualitativement les composés de résidus de lixiviation.

Ces composés qui ne sont pas solubles dans l'acide d'attaque dilué peuvent se trouver sous forme de $Pbso_4$, $Agcl$, $Caso_4$ et Sio_2 etc.

1 - EXAMEN DE LA POUDRE NATURELLE

On détecte avec certitude

- Franklinite $(Zn,Fe,Mn)(Fe,Mn)_2O_4$
- Anglesite : $Pbso_4$
- Gypse : $Caso_4, 2 H_2O$

Un certain nombre de réflexions n'ont pu être attribuées .

Il est probable, au vu de la forte teneur de la poudre en zinc (16 %) qu'il doit exister une ou (plusieurs) phase (s) hydratée (s) du sulfate de zinc. On pourrait supposer la présence de Bianchite $(Zn,Fe,Mg)so_4, 6 H_2O$ ou $Znso_4, 6 H_2O$

2 - POUDRE CALCINEE A 500 °C

La réflexion principale du gypse disparaît. Une réflexion nouvelle apparaît vers 3,504 Å qui pourrait être attribuée à la forme anhydre du sulfate de zinc, la zincosite $Znso_4$.

B.I.2) ANALYSE DU MINERAI CRUE Zns

Nous avons fait des analyses au minerai crue Zns utilisé comme réducteur dans le procédé Goethite.

D'après l'analyse ci-dessous de trois sortes du minerai, nous avons trouvé que le concentré d'ELABED contribue avec une quantité de fer et du plomb importante. Le Plomb forme un vernis sur les grains, vernis qui se produit également si les particules contenant du fer sont en contact intime avec celles qui contiennent du Plomb, et ce vernis empêche l'oxydation de ce fer. Si la teneur en fer est inférieure à 5 % tout le fer est combiné sous cette forme $Zno Fe_2 O_3$.

Raye : Co K α 1,79
 Rég. Kv, MA 35-10
 Fen. entr. : 1 $^{\circ}$
 Sort : 1/4 $^{\circ}$
 H. T. compt. : 435v

1,713. Franklinite

1,903

1,965 Anglesite (410)

2,016 ← Anglesite (310)(401)

2,056 ← Anglesite (122)

2,098 Franklinite (400)

2,154 Anglesite [321]

2,267 Anglesite (220)

2,538

2,694 ← Anglesite (020)

2,763 ← Anglesite [112]

2,976

3,004

3,079

3,124

3,218 ← Anglesite [102]

3,349 ← Anglesite [210]

3,504 → zinkosite ZnSO $_4$ [111]

3,636 Anglesite [002]

3,834 ← Anglesite [111]

4,040

4,287 ← Anglesite (011)

4,412

4,999 Franklinite (111)

5,954

Fig. EXAMEN DE LA Poudre CALCINÉE à 500 $^{\circ}$ C

éléments	ELABED	POLARIS	BOLIDEN	MELANGE
Zinc	49,86	59,68	53,98	55,88
Fer	5,05	1,53	5,04	3,27
Calcium	1,02	0,68	0,374	0,748
Codmium	0,228	0,158	0,208	0,178
Cuivre	0,11	0,032	0,252	0,11
Plomb	3,74	1,07	0,86	1,46
Argent	0,0085	0,0086	0,0085	0,0073
Nickel	0,0070	0,0007	0,0014	0,0020
Cobalt	0,0048	0,0006	0,0006	0,0012
Manganese	0,0079	0,0071	0,057	0,0218
Potassium	0,022	0,012	0,0086	0,017
Sodium	0,012	0,015	0,0086	0,012
Talium	0,0028	0,0028	0,0028	0,0028

B.I.3) ANALYSE DU GRILLE POUR LA NEUTRALISATION

Nous avons fait l'analyse au grillé Zno utilisé pour l'oxydation et la neutralisation dans notre procédé. Dans le tableau ci-dessous nous avons remarqué que le soufre existe en quantité importante, ce dernier se trouve sous forme de sulfate X so₄.

ELEMENTS	TENEURS	ELEMENTS	TENEUR
Zinc	65,38	Talium	-
Codmium	0,22	Germanium	0,0009
Plomb	1,66	Fluore	0,013
Fer	4,15	Arsenic	0,033
Cuivre	0,094	Aluminium	0,10
Soufre	2,26	Barium	0,059
Calcium	0,55	SiO ₂	1,34
Cobalt	0,0016	Magnesium	0,51
Nickel	0,0026	Chlore	0,008

B.I.4) DENSITE DU RESIDU DE LIXIVIATION.

Pour la détermination de la densité, nous avons travaillé avec la méthode utilisée par le Laboratoire à savoir, le calcul du poids spécifique du résidu.

-- DETERMINATION POIDS SPECIFIQUE.

La méthode, dite méthode au pycno-mètre repose sur un nombre de pesées déterminé.

N° du pycnomètre	N° 11	N°5	N°85	N° 67
m_1 (g)	47,52	46,71	43,3	47,7
m_2 (g)	36,35	36,76	36,5	36,8
m_3 (g)	135,34	136,81	135,8	137
m_4 (g)	134,23	144,12	140,8	144,6
Poids spécifique (g / Cm ³)	3,40	3,76	3,78	3,30

m_1 = Poids du pycnomètre + minerai

m_2 = Poids du pycnomètre vide

m_3 = Poids du pycnomètre + eau à T = 20°C

m_4 = Poids du pycnomètre + eau + minerai à 20°C

ρ_1 = Poids spécifique de l'eau à T = 20°C.

$$\text{Ps (g/cm}^3\text{)} = \frac{(m_1 - m_2)}{\rho_1}$$

$$\text{Ps} = \frac{\sum_{i=1}^4 \text{Psi} (m_1 - m_2) + (m_3 - m_4)}{4}$$

$$4 \text{ densité} = 3,56$$

La densité du résidu de lixiviation est élevée.

Ce qui entraîne la précipitation par gravitation dans la cuivre de lessiver

Pour homogénéiser notre solution et éviter de même la précipitation nous avons prévu durant le chauffage un agitateur magnétique.

TENEUR EN EAU DANS LES RESIDUS DE LIXIVIATION

Pour la détermination de la teneur en eau, nous avons travaillé avec une méthode plus simple qui consiste à savoir: le poids humide du résidu, le poids sec et la différence entre eux.

échantillon	P (g)	P ₁ (g)	P ₂ (g)	λ %
1	100	223,45	185,45	38,00
2	100	223,26	181,93	41,33
3	100	206,37	169,00	37,37
4	100	202,65	160,10	42,55
5	100	196,05	151,30	44,75

P : Poids net de résidu humide

P₁ : Poids Brut humide

P₂ : Poids Brut à sec
: teneur en eau

$$\% = \frac{P_1 - P_2}{P} \cdot 100 = \frac{\lambda \cdot P}{P} \cdot 100$$

$$\lambda \% = \sum_{i=1}^5 \lambda_i / 5$$

teneur en eau égale 40,8

La teneur en eau du résidu de lixiviation est très élevée.

Methodologie :

a) But recherché :

L'objectif essentiel de notre étude de recuperation du Zinc et de l'Argent dans les residus de lixiviation.

Pour cela nous avons operé comme suit :

Le residu est pris des filtres rotatifs, puis il est seché avant d'être broyé à des granulometries desirées.

On note que pour effectuer nos essais, on est amené a prendre 100 g de residu, attaqués par de l'acide sulfurique à un temps et une température donnés.

b) Matériau-utilisé

Pour le bon déroulement de nos essai, il est nécessaire de choisir le matériau utile

Pour cela et durant tous nos essais on a choisi le matériau suivant.

Un agitateur magnétique chauffant, sur lequel on porte le becher dans lequel on place notre residu. La température est réglé à l'acide d'un thermomètre. L'agitation est faite grâce à un aimant.

c) Déroulement d'une experience :

Le residu est attaqué à chaud par de l'acide sulfirique à différentes concentrations, pendant un temps donné, puis on le passe à la filtration pour faire une séparation solide-liquide . Le filtrant est distiné à la reduction par le concentré cru un PH de 1 à 1,5 pendant 3 à 4 heures.

Aprés la reduction la pulpe passe à la séparation solide-liquide par ajout du grillé, le filtrat est neutralisé jusqu'à un PH de 2 pendant une heure. Une fois neutralisée la pulpe subit une séparation solide-liquide.

La dernière étape consiste à oxyder le filtrat précédant par ajout du grillé (Zno) et de l'air à un PH de 2 pendant 1 heure. La pulpe passe à la séparation solide-liquide, le solide est un résidu appelé Goethite ($Fe_2O_3 \cdot OH$).

La solution finale contenant le Zinc en solution passe à l'analyse.

Pour récupérer l'Argent contenu dans les résidus de lixiviation nous avons utilisé les réactifs suivant :

Hcl, $CaCl_2$, NaClO, poudre d'Aluminium

Le résidu de lixiviation attaqué par de l'acide chlorhydrique et NaClO en présence de $CaCl_2$ concentré pendant un temps donné. La pulpe subit une séparation solide-liquide.

Les solides sont rejetés. Le liquide passe la phase de cementation de l'Argent par ajout de la poudre d'Aluminium.

B.II -- RECUPERATION DU ZINC DANS LES RESIDUS DE LIXIVIATION

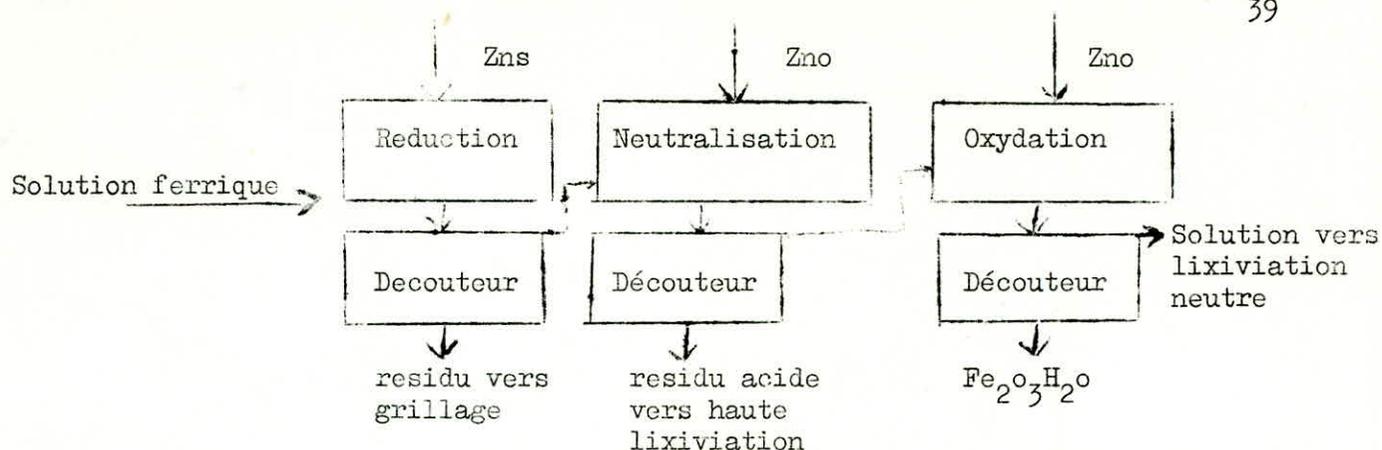
AGAZAOUET, L'attaque du grillé se fait dans des conditions ne permettant de mettre en solution que le Zinc soluble (ZnO) on obtient un residu d'une teneur de 16-20 % en Zinc constitué essentiellement de ferrite de Zinc. Ainsi l'utilisation de minerai plus riche en fer conduit à des residus de plus en plus riches en Zinc donc à des rendements d'extractions du Zinc de plus en plus mauvais suite à la formation de ferrite de Zinc (ZnO, Fe_2O_3).

Les residus insolubles contenant le Pb et l'argent comme $PbSO_4$, $AgCl$, Aluminates, silicates sont concentrés à raison de 10 fois par rapport au minerai grillé. Mais on se trouve en présence d'une solution contenant beaucoup de fer et d'impuretés. Il serait donc intéressant de trouver un procédé de lixiviation de façon à mettre en solution le maximum de Zinc pour augmenter le rendement d'extraction de Zinc en évitant la mise en solution du fer et d'autres impuretés ou du moins éviter leur passage dans la solution électrolytique de $ZnSO_4$.

Les tentatives d'éliminer le fer des solutions par exemple la réduction, neutralisation suivi d'une oxydation conduisent à former surtout un précipité complètement infiltrable, de nombreux essais ont été fait pour éliminer dans certains conditions, par précipitation par hydrolyse du sulfate de fer avec production d'autres sulfates. Il est possible par ce moyen d'obtenir des précipités plus au moins filtrables.

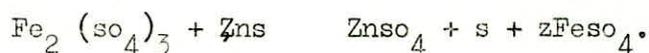
Cependant les réactions d'hydrolyse du sulfate de fer sont lent et généralement incomplets et limités par augmentation de l'acidité de la solution au cours de l'hydrolyse.

Ceci a conduit à étudier la possibilité de précipiter des composés plus compliqué du type Goethite.



Ce procédé consiste après attaque à chaud des résidus de lixiviation par de l'acide sulfurique à faire dissocier des ferrites de zinc. Il permet de résoudre le problème déjà posé depuis longtemps, celui de l'équilibrer des ions sulfates dans l'ensemble de l'installation.

En utilisant le minerai crue Zns comme reducteur, la réduction se fait d'après la réaction.



Après filtration, ou décantation on obtient une séparation solide - liquide le premier est retourné au grillage, le deuxième on le neutralise par de la calcine, Zno utilisé sous forme de grillé.

Le filtrat produit par la neutralisation jusqu'à un PH de 2 est chauffé à une température 90 - 95 °C dans laquelle la neutralisation se fait par une addition d'air et de la calcine.

La précipitation du fer est obtenue en moins d'une heure mais l'on continue l'agitation durant quelques heures, de façon à dissoudre le maximum de calcine ajoutée.

B.II.1 - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Temperature Eléments	Essais	55 °C	70 °C	90 °C	105 °C	115 °C
Zinc	Essai n° 1	21,10	27,80	28,05	29,12	30,9
	Essai n° 2	23,30	25,38	29,23	28,94	27,52
	la moyenne	22,20	26,59	28,64	29,03	29,21
Fer	Essai n° 1	5,22	2,81	2,43	2,17	2,25
	Essai n° 2	3,32	3,21	2,77	2,59	2,55
	la moyenne	4,27	3,01	2,60	2,38	2,40

Interpretation des courbes et conclusion

D'après les figures n° 5,6 on note que la mise en solution de Zinc augmente avec l'augmentation de la température, à l'apposé de la mise en solution du fer qui diminue. Donc, la dissolution des composés du résidu de lixiviation, y compris les ferrites de Zinc, $PbSO_4$, $AgCl$, $CaSO_4$ et SiO_2 dépend de la température.

La solubilité maximale de zinc 28,80 g/l, est atteinte pour une température de chauffage de la cuivre de traitement égale à 95 °C. Celle-ci correspond à une solubilité minimale de fer dans la solution 2,48 g/l. aussi : On a remarqué qu'entre les température 90 °C et 115 °C les variations des solubilités de Zinc et de fer sont presque constantes, ce qui nous a amené à choisir 95 °C comme température idéale permettant de limiter les Pertes d'énergie.

Zn (g/l)

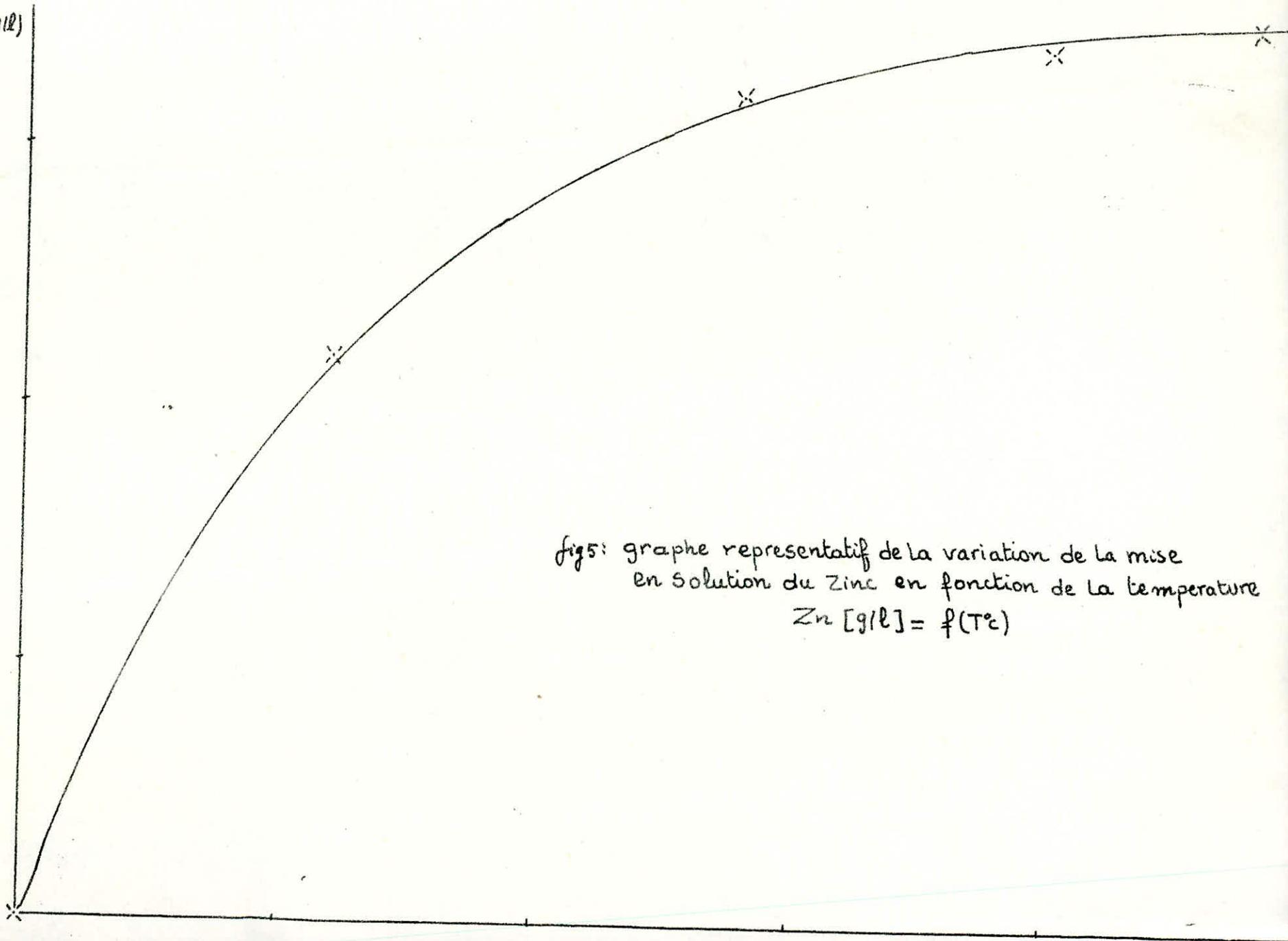


fig 5: graphe representatif de la variation de la mise
en solution du zinc en fonction de la temperature

$$\text{Zn [g/l]} = f(T^{\circ}\text{C})$$

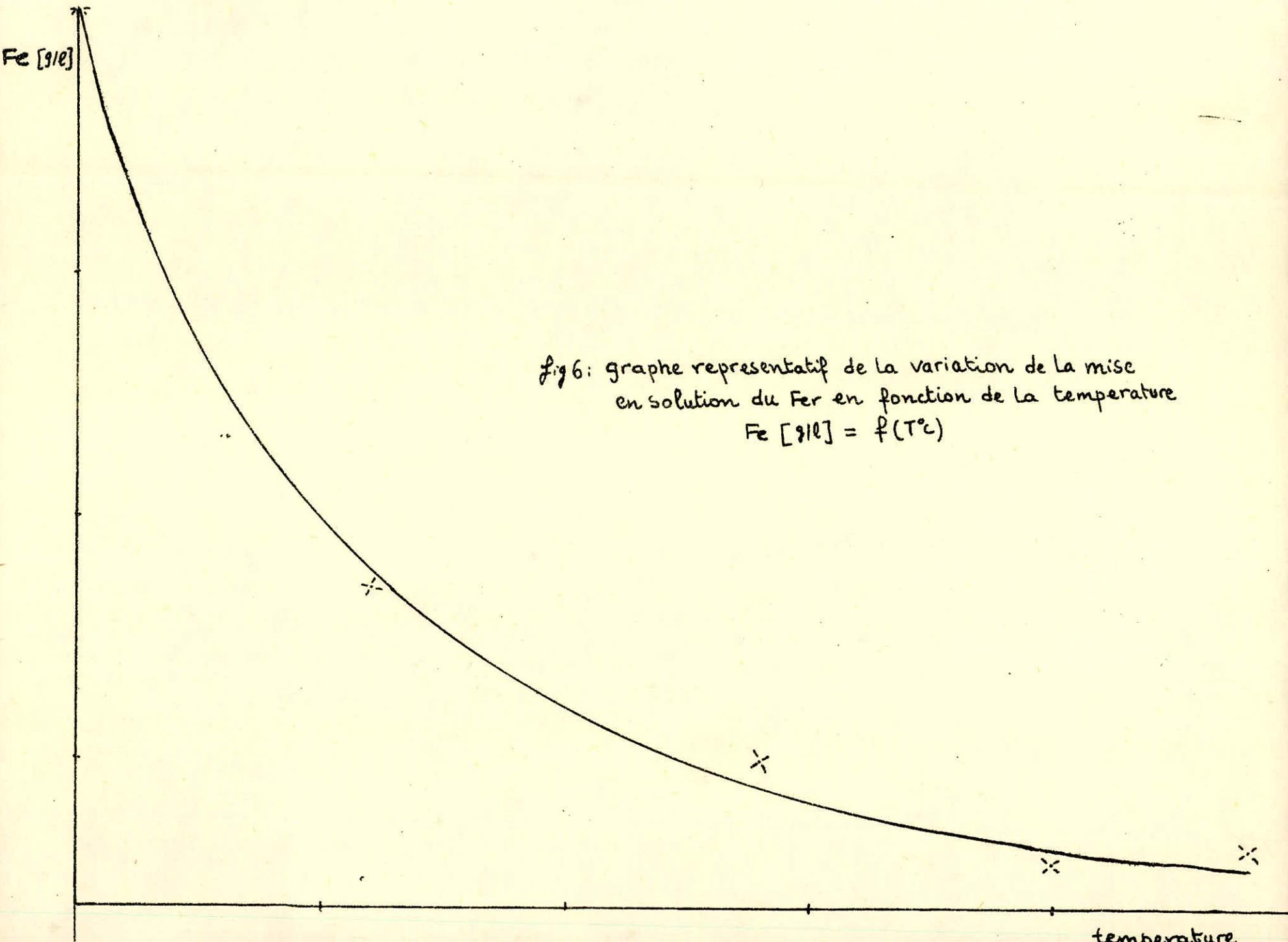


fig 6: graphe representatif de la variation de la mise en solution du Fer en fonction de la temperature
 $Fe [g/l] = f(T^{\circ}C)$

B.II.2 -- INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE L'ACIDE UTILISE

Eléments	Essais	140 g/l	170 g/l	190 g/l	210 g/l	230 g/l
Zinc	Essai n° 1	17,22	29,02	32,17	31,37	34,72
	Essai n° 2	22,10	31,62	34,07	35,61	35,18
	La moyenne	19,66	30,32	33,12	33,49	34,95
Fer	Essai n° 1	9,13	3,92	2,84	1,17	0,78
	Essai n° 2	7,29	2,44	1,92	0,75	0,20
	La moyenne	8,21	3,18	2,38	0,96	0,49

Les figures n° 7,8 montrent une bonne solubilité de Zinc dans la solution, cette solubilité peut atteindre une valeur de 33,57 g/l de Zn pour une concentration de 200 g/l d'acide sulfurique qui correspond à 1,42 g/l de Fe. De même on remarque la dissolution de ferrite de Zinc très élevée, la preuve est que le Zinc augmente avec l'augmentation de la concentration de l'acide sulfurique utilisé et que le fer diminue dans notre solution en se précipitant sous forme de Goethite.

On voit aussi que les deux courbes varient rapidement pour des concentrations comprises entre 140-190 g/l. Cette **variation est faible**, voire constante pour des valeurs de concentrations de 190 -- 230 g/l.

Notre choix s'est porté sur une concentration de 200 g/l vu qu'elle nous évitera un gaspillage d'acide sulfurique et qu'au - delà de cette valeur les concentrations de Zinc et de fer dans la solution tendent à être constantes.

Zn [g/l]

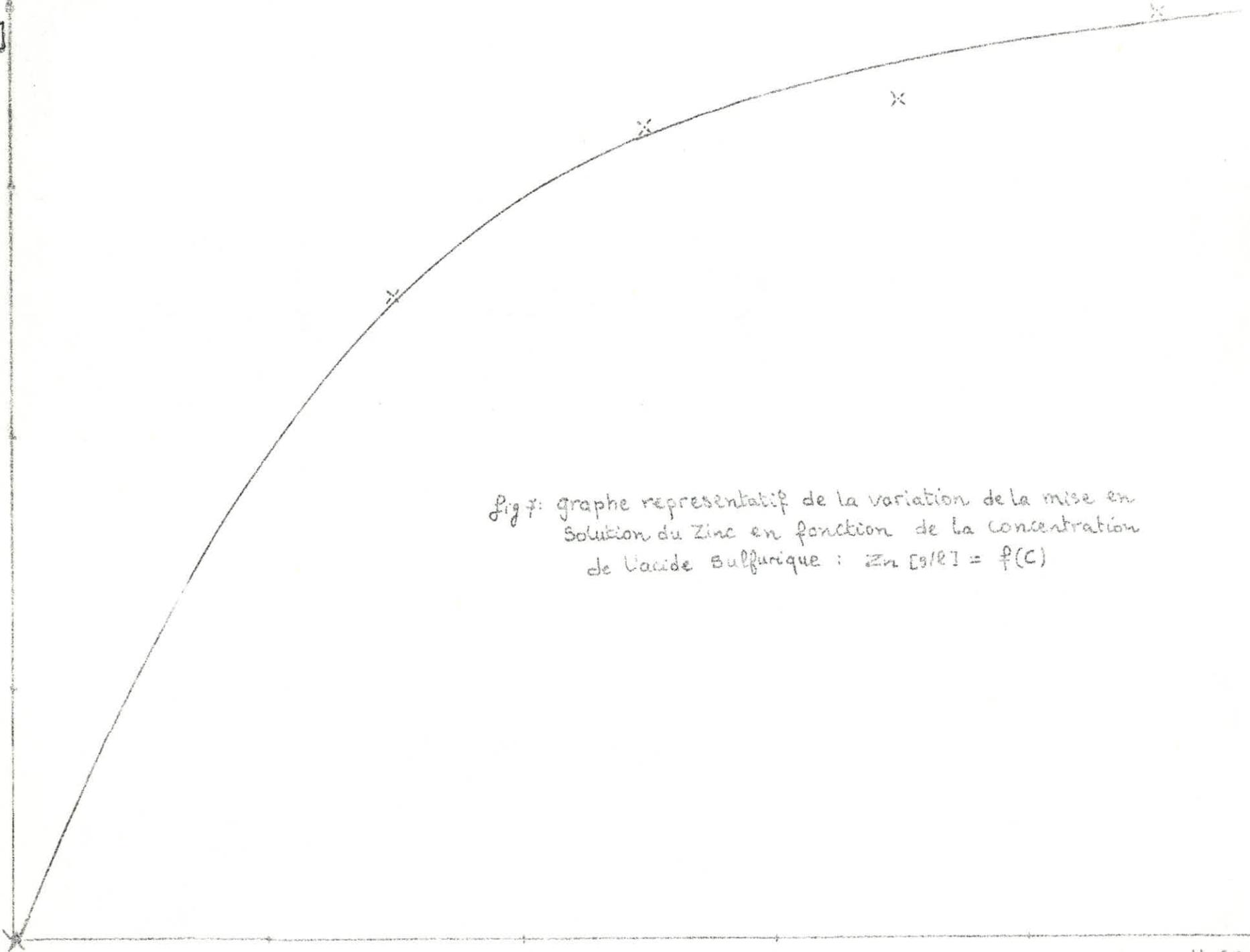


Fig 7: graphe representatif de la variation de la mise en solution du Zinc en fonction de la concentration de l'acide Sulfurique : $Zn [g/l] = f(C)$

H₂SO₄ [g/l]

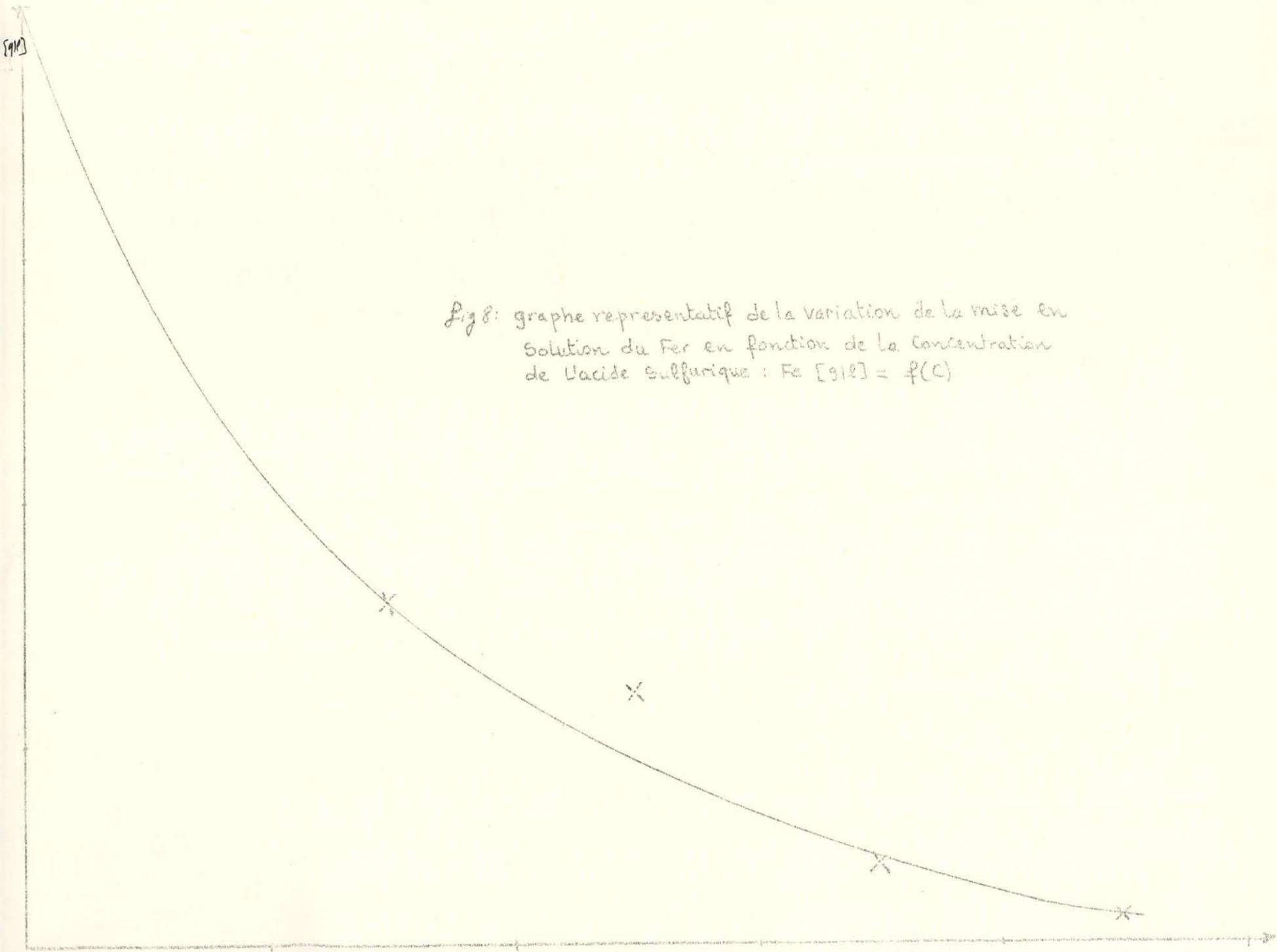


Fig 8: graphe representatif de la variation de la mise en solution du Fer en fonction de la concentration de l'acide sulfurique : $Fe [g/l] = f(C)$

B.II.3 - INFLUENCE DU TEMPS A CHAUD.

Eléments	Essais	3 ^H	4 ^H	5 ^H	6 ^H
Zinc	Essai n° 1	23,54	32,10	33,82	34,98
	Essai n° 2	26,08	33,50	34,72	36,52
	La moyenne	24,81	32,80	34,27	35,75
Fer	Essai n° 1	4,02	1,53	0,68	0,32
	Essai n° 2	5,5	1,83	1,06	0,24
	La moyenne	4,76	1,68	0,87	0,28

D'après la figure n° 9 on note que la mise en solution de Zinc augmente avec l'augmentation de la température à l'appose de la mise en solution du fer qui diminue comme indique le graphe n° 10.

Le solubilité maximale de Zinc 35,75 g/l est attendue pour une durée de chauffage de 6 heures. A la fin on a remarqué qu'entre les durée 4^h₃₀ et 6^h les variation de solubilités de Zinc et de fer sont presque constantes, ce qui nous amené à choisir 5 heures comme le temps idéal permettant de gagner le temps.

B.II.4 - INFLUENCE DU TEMPS :

Essais	3 ^h ₃₀	4 ^h ₃₀	5 ^h ₃₀	6 ^h ₃₀
Essai n° 1	3,85	4,91	5,48	5,82
Essai n° 2	4,67	5,25	6,02	6,92
Essai moyenne	4,26	5,08	5,75	6,37

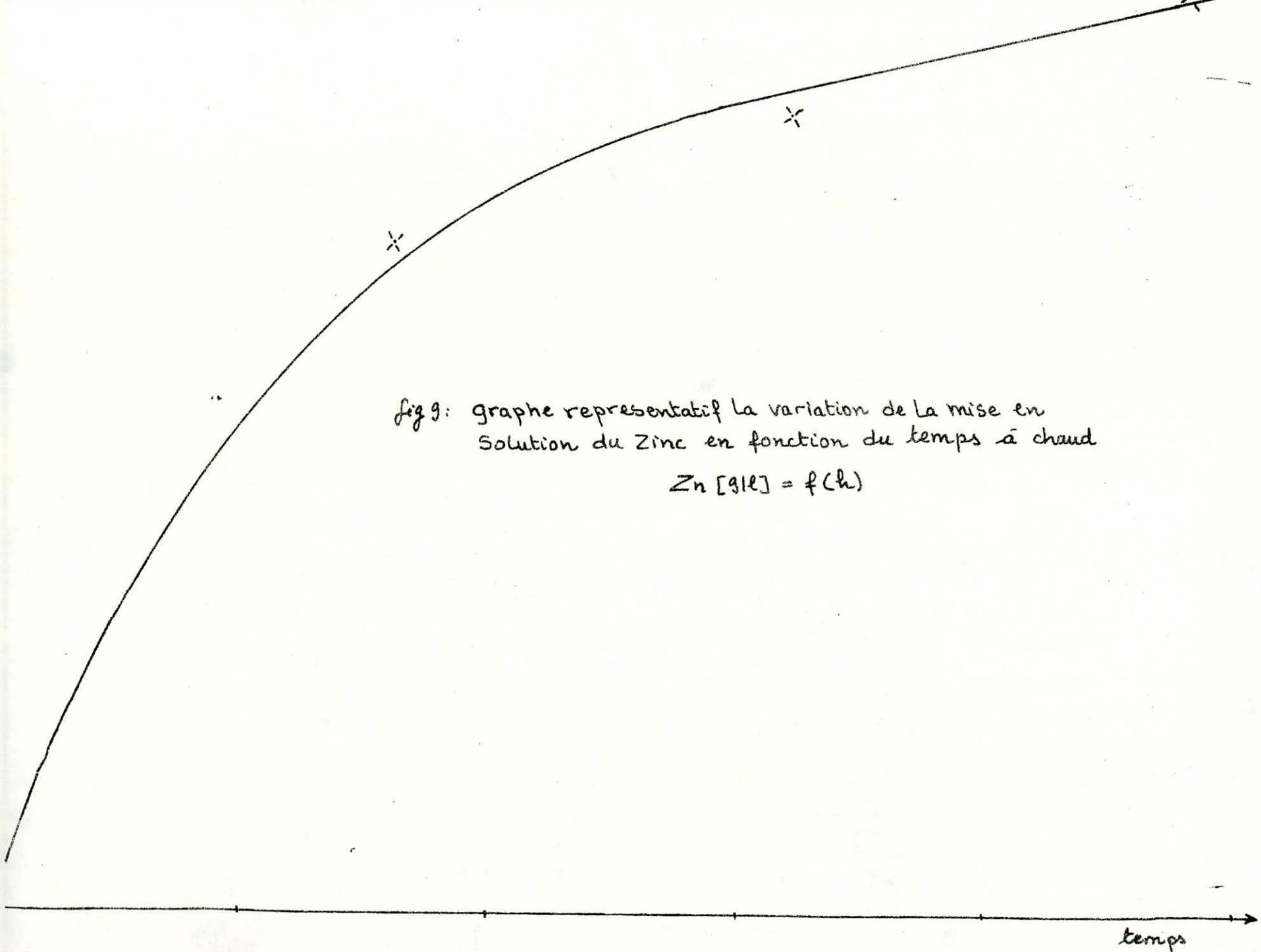
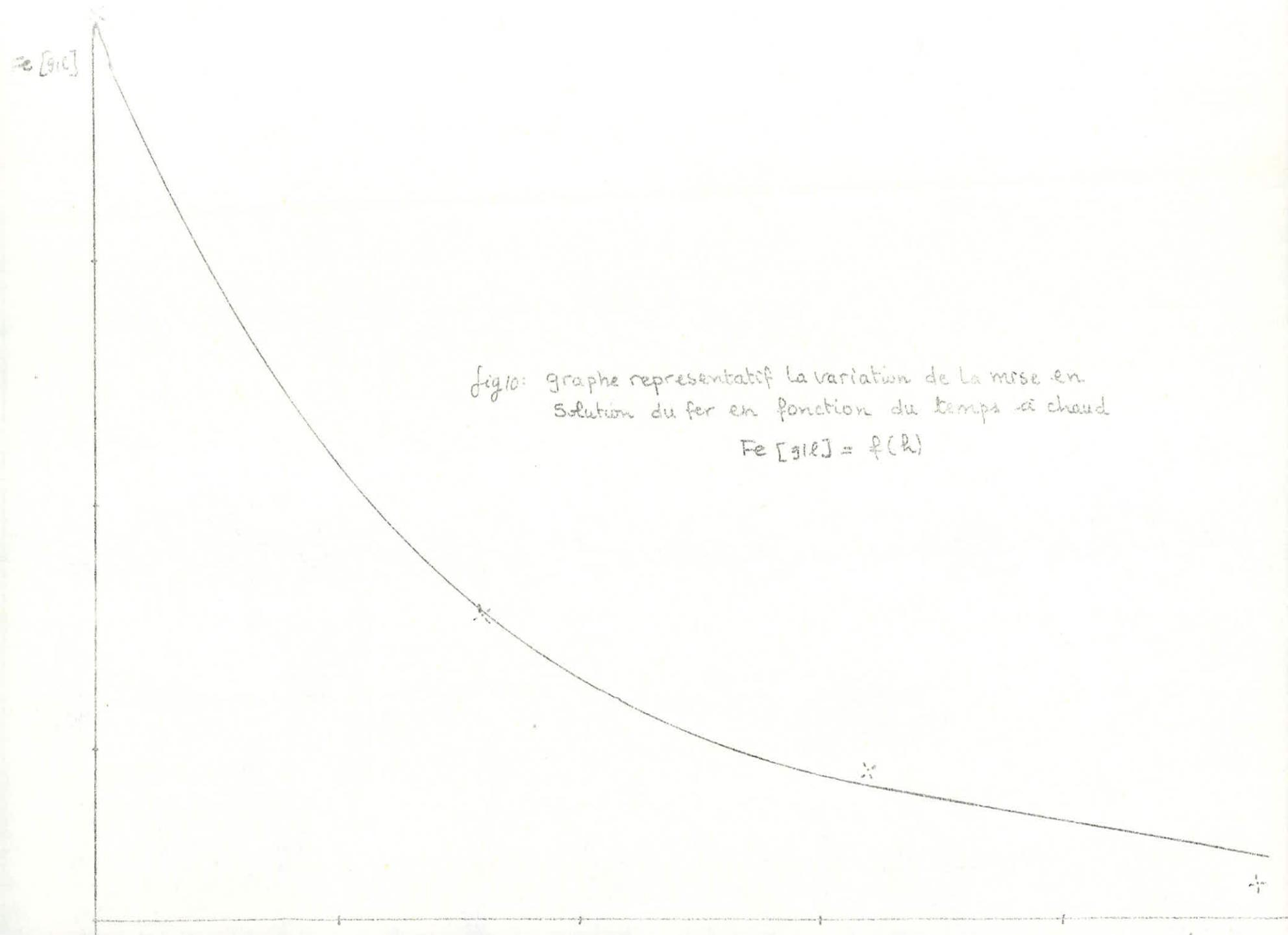


Fig 9: graphe representatif la variation de la mise en solution du Zinc en fonction du temps à chaud

$$Zn [g/l] = f(t)$$



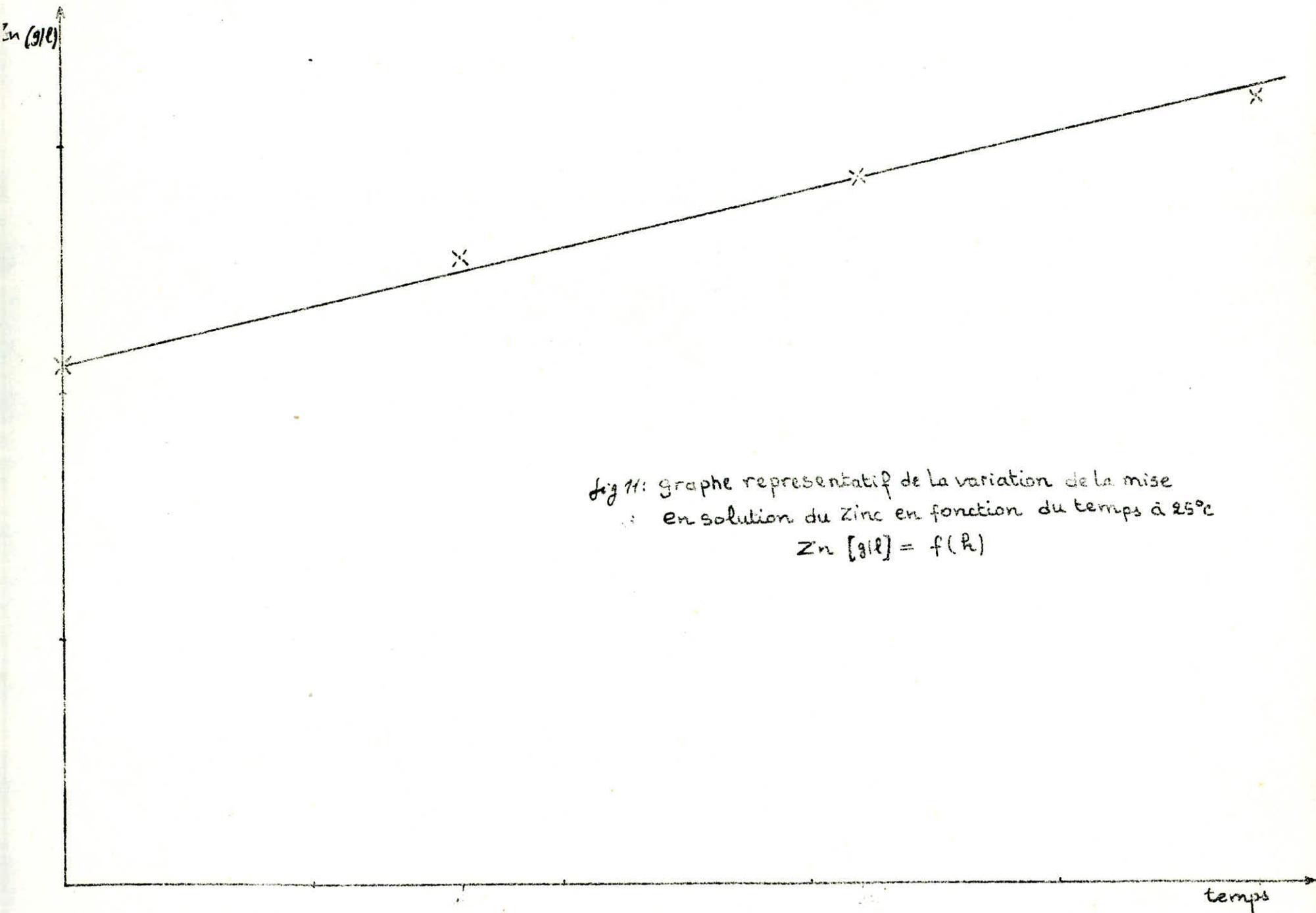


Fig 11: graphe représentatif de la variation de la mise
en solution du zinc en fonction du temps à 25°C
 $Zn [g/l] = f(t)$

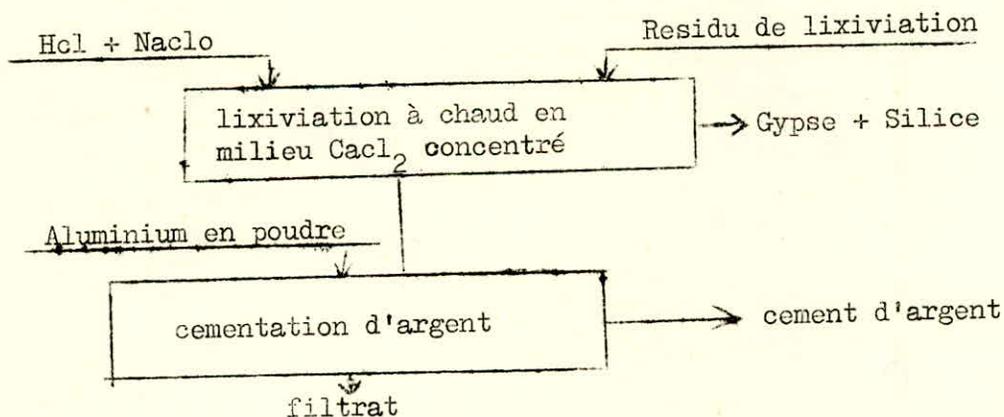
La courbe indique la variation de la mise en solution du Zinc en fonction du temps. La mise en solution augmente légèrement. Ce qui nous conduit à dire que la ferrite de Zinc $Fe_2O_3 \cdot ZnO$ n'est pas soluble, alors la quantité de Zinc qui est mise en solution vient du minerai crue durant la réduction et du minerai grillé durant la neutralisation et l'oxydation.

En conclusion, on peut dire que le temps n'influe que légèrement sur la mise en solution du Zinc. Même après un maintien de 3 heures de notre solution à l'ambiante, la quantité du Zinc n'a augmenté que de 2,11 g/l, cette valeur est d'une importance minime, en égard aux valeurs obtenues auparavant en faisant varier la température de la cuve et la concentration de l'acide sulfurique.

B.III -- RECUPERATION DE L'ARGENT DANS LES RESIDUQ DE LIXIVIATION

Nous avons étudié la dissolution en milieu chlorure des métaux précieux, l'argent étant ensuite réduit à l'état élémentaire avant d'autre métaux.

Ceci ... conduit à choisir une méthode de lixiviation acide pour précipiter l'argent sous forme de ciment.



Ce procédé consiste en l'attaque à chaud des résidus de lixiviation par de l'acide chlorhydrique plus NaClO en milieu $CaCl_2$ concentré pour faire dissocier les composés de résidus.

L'opération se déroule à une température de lixiviation très élevée. La réduction de l'argent par cementation exige un PH égale à 2, sans toute fois montrer au dessus pour éviter la précipitation de divers éléments Polluant ensuite le précipité.

En utilisant la poudre d'Al comme réducteur l'argent est alors précipité ; selon l'équation suivante



Après déca~~ntation~~ntation et filtration on obtient une séparation solide-liquide le premier représente le ciment l'argent le deuxième c'est le filtrat. Notons que cette méthode ne peut être considérée comme universelle.

En, effet la composition de l'isoluble dépend du rapport de métaux interessant comme l'argent sur la silice du minerai augmentée du gypse formé à partir du calcium du minerai.

A la fin nous avons fait deux analyses l'une pour le filtrat autrement dit la solution qui passe pour la cementation de plomb, et la deuxième analyse pour le ciment d'argent.

éléments types d'analyses	Ag	Mn	Ni	Co	Zn	Cd	Pb	Na	K
filtrat après cementation	26mg/l	2,33g/l	20,6mg/l	9,7mg/l	36,14g/l	350mg/l	1,17g/l	3,25g/l	330mg/l
cement d'argent en %	9,092	0,0061	0,0019	0,005	12,192	0,015	0,005	0,009	0,012

D'après les résultats de l'analyse, nous avons trouvé une quantité très d'argent qui passe en solution après cementation avec d'autres éléments. Il forme avec eux des complexes difficiles à dissocier du fait de leurs tendances à se complexer.

Nous sommes arrivés après plusieurs étapes à enrichir le résidu en sa teneur en argent, mais ça demande beaucoup d'investissements.

On peut citer : l'acide chlorydrique, NaClO , CaCl_2 très concentré, la poudre d'aluminium. L'énergie nécessaire pour atteindre la température de chauffage égale à 85°C , en plus la faible teneur en argent de notre résidu de lixiviation.

C O N C L U S I O N :

Au terme de notre travail , il est nécessaire de constater que les résultats obtenus ont été encourageants dans un sens où ces résultats sont plus que satisfaisants si l'on voit les moyens de boues avec lesquels nous avons travaillé .

Nous notons une mise en solution du Zinc qui était complexée sous forme de ferrite de Zinc et de ferrite complexe avec :

- l'augmentation de la température de travail
- la concentration l'acide en proportions adéquates
- le temps de mise en solution.

Il est à noter que ces paramètres diminuent la mise en solution du fer en parallèle.

La solubilité maximale de Zinc de 35,75 g/l, étant obtenue pour une température de 95°C, une durée de 6 heures et une concentration de 200 g/l d'acide sulfurique.

Quant à la récupération de l'argent, les résultats nous ont donnés des quantités très faibles d'Argent qui passe en solution après cementation avec d'autres éléments.

D'ailleurs il forme des complexes difficiles à dissocier du fait de leur tendance à se complexer.

Nous sommes arrivé après plusieurs étapes a enrichir le résidu en augmentant sa teneur en argent.

Nous constatons qu'il était bien nécessaire de se pencher sur ce problème de récupération surtout que la production annuelle étant de 35 000 tonnes / an, et vu qu'on a tendance à agantir les installations d'où la production, cette récupération ne fera qu'augmenter la production donc le rendement vu les delais impartis, nous n'avions pas pu nous consacrer à une étude technico-économique.

Pour celà notre souhait c'est de voir cette étude reprise a fait à savoir faire une étude économique détaillée concernant le procédé de récupération choisi dans le cadre de notre étude.

-) N N E X E -

DOSAGE DU ZINC PAR E.D.T.A. (22,5 g/l) :

55

Dans un erlenmeyer de 600 ml

- Introduire 1,25 g de minerai à analyser
- Attaquer avec 21 ml Hcl et 7 ml HNO₃

Aller a sec

- Reprendre avec 10 ml Hcl + 10 ml H₂O + 5ml H₂SO₄
- Evaporer à vapeurs blanches
- Refroidir, Ajouter 50 ml H₂O, Bouillir
- Ajouter 2 ml H₂O₂ a 3% + 10 gr NH₄cl
- Transvaser le tout dans une fiole jaugée de 250 ml
- Neutraliser avec NH₄ OH + 15 ml en excés
- Refroidir puis jauger à 250 ml avec H₂O froide
- Filtrer
- Prendre 50 ml du filtrat dans un bécher
- Mettre 4 gouttes de bleu de bromothymol
- Neutraliser avec Hcl $\frac{1}{2}$ jusqu'à coloration jaune de la solution
- Ajouter 200 ml H₂O .
- Plus 30 ml solution tampon PH. 5,5 - 6 ~~H₂O~~
- Titre par EDTA Jusqu'au virage jaune de la solution

$$\% \text{ Zn} = \frac{\text{V. Pe. } 100}{\text{P. Ve}}$$

- telque
- V : le volume de solution titrante pour le dosage
 - Ve: le volume de la solution titrante pour l'échantillon
 - P : le poids de prise d'essai
 - Pe: le poids de zinc pesé pour l'échantillon

Dans un Erlen.

introduire une prise d'essai de 10 grammes de minerai à analyser

- Ajouter 200 ml H₂O, Puis 7 ml de H₂SO₄ $\frac{1}{4}$
- Chauffer à une température de 60° à 65°C durant 2 heures et refroidir
- Transverser le tout dans un fiole de 250 ml, jauger, filtrer
- Du filtrat prendre une aliquote de 50 ml
- Chauffer les 50 ml jusqu'au début d'ébullition
- Ajouter tout en chauffant
- 2 ml H₂O₂ à 3 % et 10 g NH₄ Cl
- Neutraliser avec NH₄OH + 15 ml en excés
- Refroidir, filtrer
- Dans le filtrat mettre
- 4 gouttes de bleu de Bromothymol
- Prendre acide avec HCl $\frac{1}{2}$ jusqu'à coloration jaune de la solution
- Verser 200 ml H₂O
- 30 ml de solution tampon pH 5,5 - 6
- 4 gouttes de Xylénolorange
- Titrer par E.D.T.A. 22,5 Gr/l
- Virage du rouge au jaune

$$\% \text{ Zn (H}_2\text{SO}_4) = \frac{\text{V. Pe. } 100}{10 \cdot \text{Ve}}$$

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - Mémoires et études Scientifiques revue de Matallurgie Octobre 82
- 2 - Mémoires et études Scientifiques revue de Metallurgie Juillet-Août 82
- 3 - Process for treatment of residus from ferriferous zinc Ores. Brevet us n° 4252775 (24 Février 1981).
- 4 - Lixiviation of roasted zinc minerals according to the Goethite process ATB Metal 16 - 03 - 76, 154 - 163.
- 5 - Procédé de récupération des métaux contenus dans des boues, residus de traitement des minerai Brevet français n°7500293(7 janvier 1975).
- 6 - Lixiviation de minerai de zinc selon le Goethite ROGER DELIVARD.
- 7 - TECHNIQUE de l'Ingénieur 7 - 1976 M 2272

EXTRACTION du zinc par voie humide.

- 8 - ELECTRO chimie II applications industrielles traduit par F.Clanet Dunod Paris 1969.
- 9 - ELECTRO chémie et électro metallurgie T.I ELECTROLYSE Paris Dunod 1943.
- 10 - O.BADER et M.THERET . Dictionnaire de metallurgie
- 11 - Journées de zinc-symposium international 5,6,2, 1976.
- 12 - J. BERNARD A.MICHEL, J.PHILIBERT et J.TALBOT. Metallurgie générale.

Rayt. $\text{Co K}\alpha$
 Rég. Kv, mA. 35 - 10 mA
 Fca. entr. 1°
 Sort. 1/4
 H. 1 compt. 1135

Fig 3: EXAMEN DE LA Poudre Naturelle

P100285
 Annexe

