

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

6/90

وزارة التعليم العالي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

1EX

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : METALLURGIE

**PROJET DE FIN D'ETUDES**

**SUJET**

PROCEDES DE TRAITEMENT  
DES

RESIDUS DE LIXIVIATION

Proposé par :  
METANOF

Etudié par :  
H. FEKKAR

Dirigé par :  
M.A. DJEGHLAL

PROMOTION :  
JUN 90



## R e m e r c i e m e n t

Je tiens à exprimer à mon encadreur Monsieur DJEGHLAL Mohamed-El-Amine ma plus vive reconnaissance pour l'aide , la confiance et les conseils qu'il m'a donné et grâce auxquels j'ai pu mener à bien ce travail .

Mes remerciement vont aussi à tout les employés de M.E.T.A.N.O.F de Ghazaouet qui n'ont pas hésité une seconde pour m'aider dans la réalisation de ce projet .

J'exprime également ma vive gratitude à tous ceux qui ont contribué , de près ou de loin , à l'élaboration de ce sujet .

# S O M M A I R E

## PARTIE THEORIQUE

Introduction	1
Présentation de l'usine	2
Principe d'obtention du Zinc par voie hydrométallurgique	3
Grillage	3
Lixiviation	5
Pulpage	5
Solution d'attaque	6
Lixiviation neutre	8
Comportement des impuretés	11
Lixiviation acide	12
Comportement des impuretés	12
Filtration	14
Résidus de lixiviation	14
purification	16
Purification à chaud	16
Purification à froid	19
Repulpage	20
Repulpage neutre	
Repulpage acide	
Rendement d'extraction du zinc	21
Electrolyse du zinc	23
Préparation de l'électrolyte et circuits d'électrolyse	
Electrolyse du zinc	
Traitement des résidus de lixiviation	25
Récupération du zinc	25
Procédé Goethite	26
Procédé Jarosite	28
Traitement des résidus Pb/Ag	30
partie expérimentale	
Analyse du résidu	32
Autres analyses	37
Analyse du grillé	37
Analyse de la blende	38
Récupération du zinc	39
Procédé Goethite	40

Procédé Jarosite	43
Rendement d'extraction du zinc	46
Choix du procédé de récupération	49
Récupération de l'argent et du plomb	50
Récupération de l'argent	50
Récupération du plomb	51
Conclusion	53
Annexes	
Bibliographie	

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

Pour extraire le Zinc par voie hydrométallurgique , le minerai de zinc est soumis à une lixiviation par de l'acide sulfurique dilué .

Cette lixiviation permet de mettre en solution certains éléments et notamment une grande ~~proportion~~ du zinc qui est récupéré par électrolyse, mais elle laisse subsister des matières non solubilisées qui constituent les résidus de lixiviation .

Ces résidus contiennent , entre autre , encore du zinc sous forme de ferrite ou de sulfure de zinc , du plomb , des métaux précieux surtout de l'argent , qui n'ont pas été mis en solution , ainsi que des produits insolubles tel que la silice , l'alumine et divers oxydes .

Il est intéressant de trouver un procédé de façon à mettre en solution le maximum de zinc donc d'augmenter le rendement d'extraction du zinc d'une part , et de traiter les résidus pour en extraire des concentrés d'argent pour la valeur qu'il représente , et de plomb pour son usage industriel .

Le but de mon travail est de choisir un procédé de traitement des résidus le plus adapté à l'usine de GHAZAOUET pour augmenter son rendement , et un autre procédé pour en extraire un concentré l'argent d'une part , et un concentré de plomb d'autre part .

## PRESENTATION DE L'USINE

L'usine de E.N. METANOF unité d'électrolyse de Zinc de Ghazaouet est consue pour une production de 40000 T de Zinc de grande pureté(99.995 %) à partir de la blende. Elle produit également de l'acide sulfurique à 98 % , Le Cadmium et les alliages de zinc ( Zamak 3 et Zamak 5 ) .

L'unité est structurée comme suite :

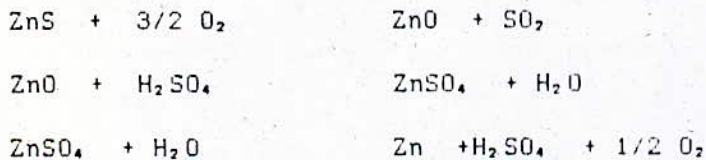
- Un département personel
- Un département comptabilité
- Un département approvisionnement-commercial
- Un département développement et exploitation
- Une sous-direction entretient et securite industrielle
- Une sous-direction production

Entre outre , la sous-direction production comporte les services suivants :

- Service Grillage - Contact acide
- Service Lixiviation - Purification - Cadmium
- Service Electrolyse
- Service Refonte

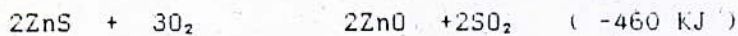
### Principe d'obtention du zinc par voie hydrométallurgique

La blende est grillée et transformée en ZnO ; et l'oxyde de zinc obtenue est dissout dans une solution diluée d'acide sulfurique . puis . après purification , cette dernière est électrolysée ; ce processus est résumé par les trois réactions suivantes :



#### GRILLAGE :

Comme le sulfure de zinc ZnS n'est pas soluble dans une solution d'acide sulfurique diluée , le minerai doit être grillé . Cette opération qui consiste à éliminer la plus grande partie de soufre , est basée sur la réaction exothermique suivante :



Cette réaction étant exothermique , la chaleur dégagée par cette combustion est suffisante pour qu'une fois amorcée , l'opération de grillage se poursuive sans autre apport d'énergie .L'anhydride sulfureux dégagé est épuré puis transformé sur lits catalytiques de pentoxide de Vanadium (  $\text{V}_2\text{O}_5$  ) en  $\text{SO}_3$  qui est utilisé pour la production d'acide sulfurique à 98 % , par absorption de ce gaz dans l' $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 93 % .



A côté de la réaction principale , on a aussi constaté la formation de sulfate de zinc à une température comprise entre 500 et 600 °C , selon la réaction suivante :



Or cette réaction est très exothermique c'est pourquoi la formation de sulfate diminue quand la température de grillage augmente , car à haute température le sulfate de zinc a tendance à se décomposer .

A l'unité de Ghazaouet on utilise le grillage par fluidisation qui est basé sur le principe de fluidisation de la couche de minerai finement broyé , par l'air soufflé à travers un très grand nombre de petits trous disposés dans la sole , donc la couche devient fluide et prend la forme du récipient qui la contient , alors , les particules les plus fines sont emportées avec les gaz tandis que les plus lourdes s'écoulent du trop plein de vidange .

## LIXIVIATION :

La lixiviation consiste à mettre le maximum de zinc en solution sous forme de sulfate de zinc , tout en essayant d'éviter le passage des impuretés dans la solution . Elle est basée sur la réaction suivante :



On remarque que la présence de sulfures , ferrites , aluminates et silicates de Zinc , qui sont insolubles dans l'acide dilué , diminue le rendement de la mise en solution du zinc , alors que la présence de sulfate dans le grillé compense les pertes en sulfates dans le circuits de lixiviation sous forme de  $\text{CaSO}_4$  ou  $\text{SO}_4^{--}$  , sous forme de  $\text{PbSO}_4$  ,  $\text{CuSO}_4$  ,  $\text{ZnSO}_4$  , ... dans les résidus de lixiviation .

## PULPAGE :

Le grillé ( $\text{ZnO}$ ) est partiellement attaqué par la solution provenant de la cuve de mélange d'une acidité de 30 à 40 g/l , le tout est fortement agité pour éviter le dépôt de solide et de permettre une bonne homogénéité . A la sortie de la cuve de pulpage on a :

20 à 30 % de  $\text{ZnO}$  transformé en  $\text{ZnSO}_4$

200 à 250 g/l de solide

pH = 5.2 à 5.4

### SOLUTION D'ATTAQUE :

Le retour cellule et le retour purification sont mélangés dans une cuve de 25 m<sup>3</sup> ce qui constitue la solution d'attaque qu'on lui ajoute aussi du MnO et MnO<sub>2</sub> , et si la quantité de fer est insuffisante dans le grillé , du FeSO<sub>4</sub> pour permettre une bonne élimination des impuretés ; puis , cette solution passe dans la cuve de mélange où on ajoute l'overflow acide et le retour cellule ; ici la réaction d'oxydation du fer à lieu :



De la cuve de pulpage le mélange est ensuite envoyé , par une pompe, vers un hydrocyclone dont l'overflow contenant un maximum de 75 % par rapport au poids total de particules de granulométrie maximale de 75 μ , alimente les cuves de la lixiviation neutre , et l'underflow passe dans un broyeur à boulets ; à noter aussi que la présence du Cuivre dans la solution cause une corrosion sélective et galvanique des boulets , d'où la nécessité d'un ajout périodique de boulets .

Le débit de l'hydrocyclone règle la bonne marche de la mixiviation ; s'il est trop fort , la sortie de l'hydrocyclone risque de se boucher et provoquer le passage de toutes les particules à la lixiviation et on obtiendra une mauvaise attaque du ZnO d'où une perte en Zinc . Par contre s'il est faible , toute la solution qui rentre dans l'hydrocyclone sort par le bas et se tourne au broyeur et reste en cycle fermé .

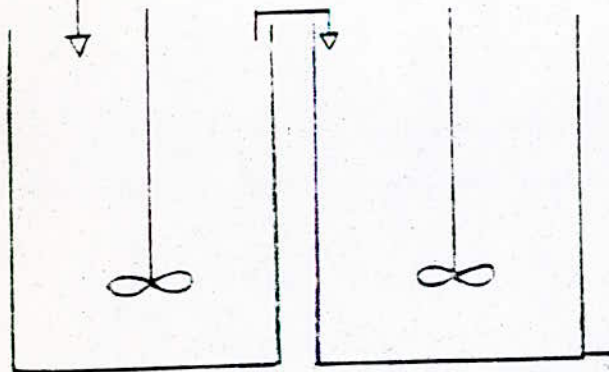
# Le Pulpage

Solution de manganese.

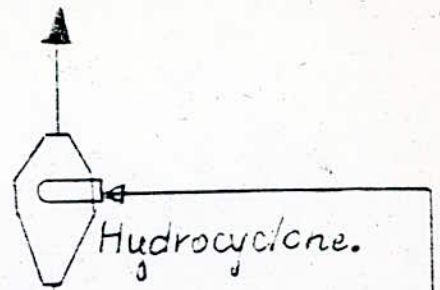
Lixi. Acide

filtre rotatif.

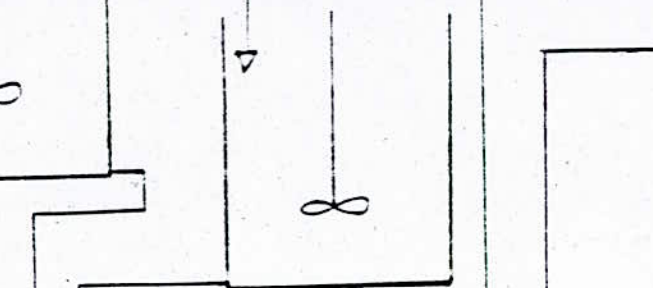
Lixi Neutre.



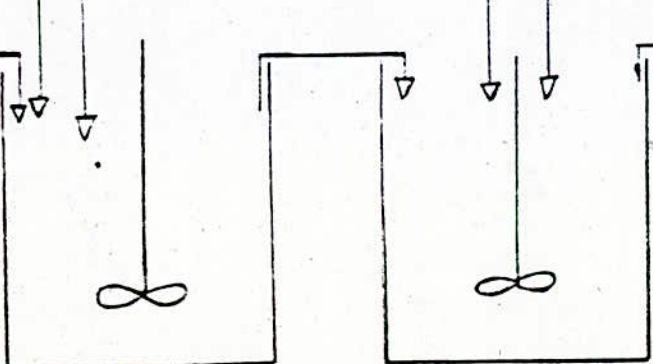
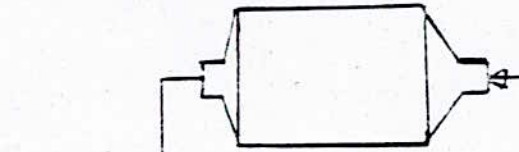
Repulpage



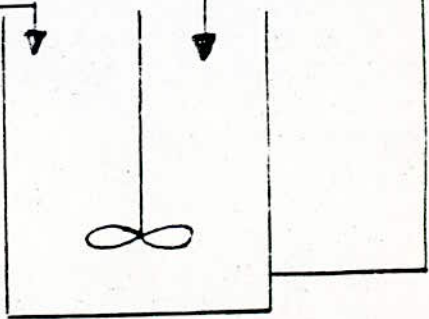
MnO  
MnO<sub>2</sub>  
FeSO<sub>4</sub>



Broyeur



Grille



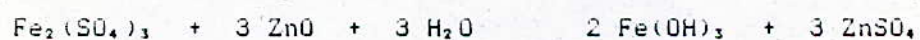
Cuve de preparation. Cuve de melange.

Cuve de Pulpage.

## LIXIVIATION NEUTRE :

La mise en solution du zinc proprement dite se fait en continue dans quatre cuves branchées en série , par addition du retour cellule dans la première et la deuxième cuve dont le débit est réglé en fonction du pH qui doit être , à la sortie de la 4<sup>ème</sup> cuve entre 5.1 et 5.2 suivant les consignes de la décharge neutre .

L'injection d'air dans les cuves de lixiviation donne un mouvement ascendant à la solution et oxyde le fer ferreux (  $Fe^{2+}$  ) en fer ferrique (  $Fe^{3+}$  ) qui précipite sous forme d'hydroxyde de fer  $Fe(OH)_3$  en entraînant avec lui les impuretés comme Ge , As , Sb , ... , et cela suivant la réaction :



Il a été montré que 15 g de fer entraînent environ 1 g d'impuretés .

Dans le cas d'un grillage imparfait , le ZnS étant un puissant réducteur , va gêner l'oxydation du  $Fe^{2+}$  en  $Fe^{3+}$  .

A la sortie de la lixiviation on ajoute un flocculant "Magnarloc R155" pour agglomérer les particules solides et permettre une meilleure décantation .

Consigne de décharge neutre :

pH = 5.1 - 5.2

Zn = 160 g/l

ZnO = 7 à 12 g/l

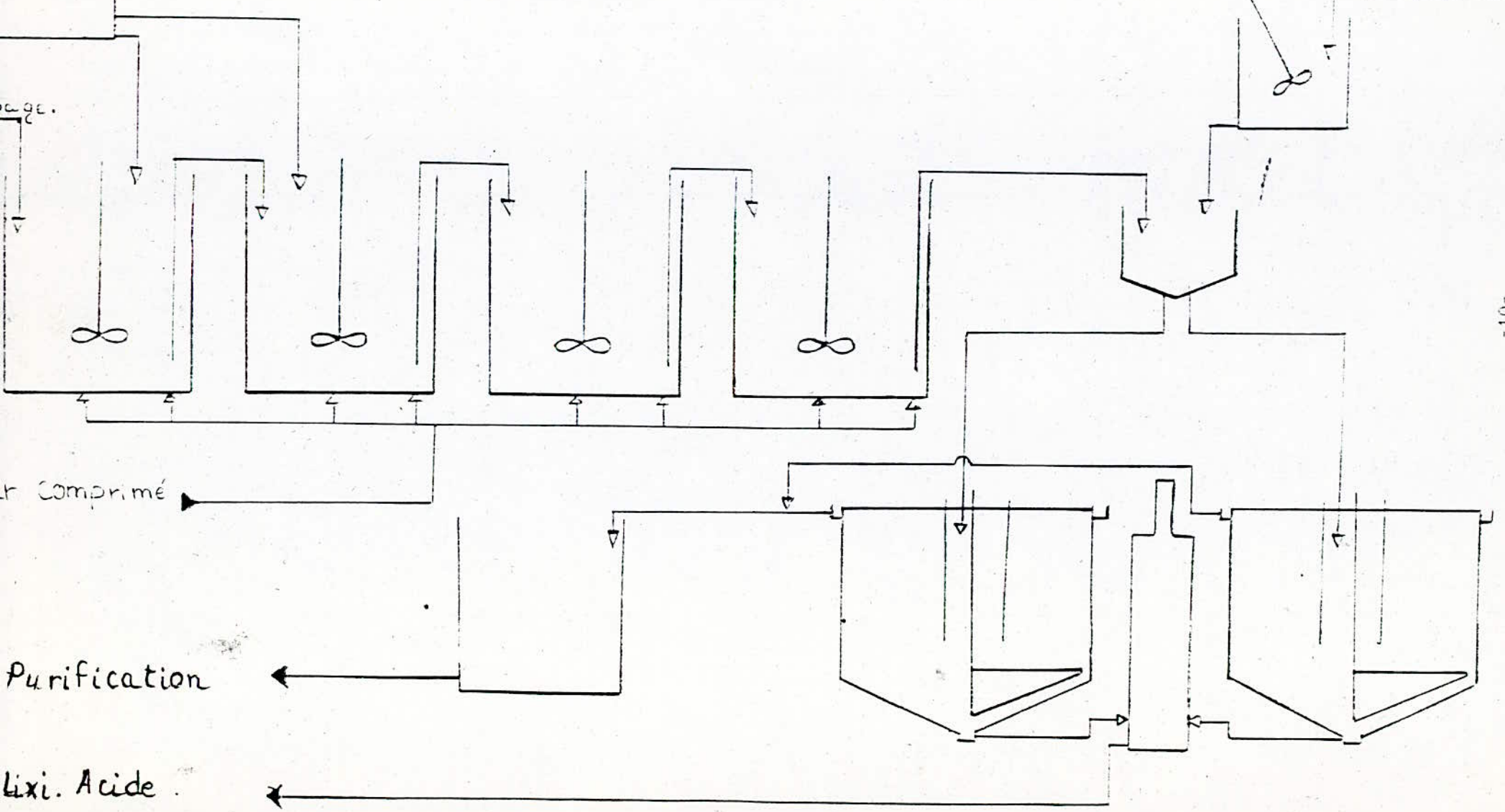
$Fe^{2+}$  < 5 mg/l

De la quatrième cuve de lixiviation , la solution passe dans deux décanteurs qui permettent de séparer la solution à purifier des boues . L'overflow de ces décanteurs , avec un maximum de 0.2 g/l de solide , passe à la section purification ; alors que l'underflow , est envoyé à la lixiviation acide où les boues encore riche en zinc seront attaquées en milieu plus acide .

R.C

# Lixiviation Neutre

magnésico  
R 155.



### Comportement des impuretés à la lixiviation neutre :

**Fer :** en neutralisant l'acide d'attaque par le grillé , le fer s'hydrolyse (  $\text{pH} > 2.2$  ) et précipite presque complètement en entraînant les autres impuretés par absorption .

**Cuivre :** Principalement sous forme d'oxyde  $\text{CuO}$  qui précipite en partie sous forme d'hydroxyde et entraîné par le  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  , alors que l'exédent reste en solution .

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

**Cobalt :** Il existe sous forme de  $\text{Co}_2\text{O}_3$  , et les sels trivalents de cobalt sont très instables et se transforment en  $\text{CoSO}_4$  , donc le cobalt passe en solution .

**Germanium :** Il est oxydé en  $\text{GeO}_2$  , et pendant la lixiviation il précipite sous forme de  $\text{H}_2\text{GeO}_3$  , qui est entraîné par le  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  .

**Arsenic :**  $\text{As}_2\text{O}_3$  se transforme en  $\text{H}_2\text{AsO}_4$  , insolubles qui est entraîné par le  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  .

**Antimoine :** Il est bien éliminé sous forme de  $\text{Sb}(\text{OH})_3$  , antimoinates insolubles sauf les ions pentavalents qui restent en solution .

**Manganèse :** Il reste en solution .

**Se , Te :** Très nocif pour l'électrolyse , ils précipitent sous forme d'hydroxydes et seront entraînés par le  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  .

**Silice :**  $\text{SiO}_2$  est insoluble et une partie des silicates précipitent sous forme de silicate colloïdale et est entraînée par  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  , suivant la réaction suivante :





**Plomb** : Les sels existant à la valence quatre sont réduits aux sels bivalents  $Pb^{2+}$  pour donner  $PbSO_4$  qui est insoluble .

**Barium** : Il ne doit pas dépasser le 1 % dans le grillé sous forme de  $BaO$  car il précipite sous forme de  $BaSO_4$  qui cause le blocage des décanteurs s'il est en grande quantité .

**Mercure**: éliminé au grillage car néfaste pour la purification

### LIXIVIATION ACIDE :

Le minerai partiellement attaqué à la lixiviation neutre est traité une seconde fois dans quatre cuves en milieu plus acide selon le même principe que précédent , mais à des pH de 2.5 à 3 à la décharge acide ( sortie de la 4<sup>ème</sup> cuve ) .

De la lixiviation acide , la solution passe dans un décanteur , identique à ceux de la lixiviation neutre , tel que l'overflow dont le pH est compris entre 2.7 et 2.8 , est recyclé vers la cuve de mélange , alors que l'underflow est renvoyé directement dans les bacs filtres rotatifs à l'aide de pompes à diaphragme ( O.D.S. ) .

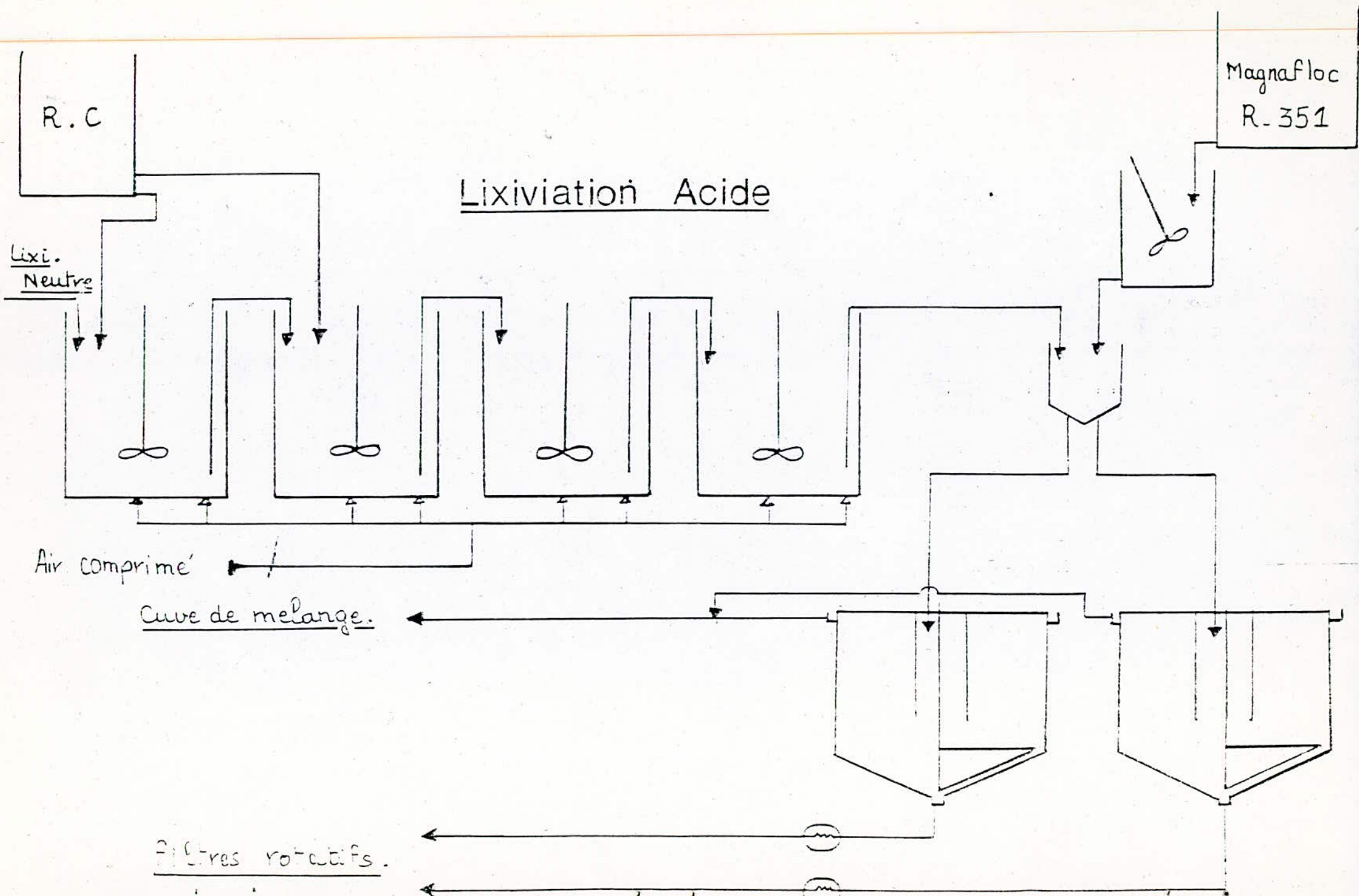
### Comportement de quelques impuretés :

**Fer** : Le  $Fe(OH)_3$  se transforme partiellement en  $Fe_2(SO_4)_3$  qui repasse en tête de lixiviation où il est le plus utile .

**Cuivre** : Il sera remis en solution sous forme de  $CuSO_4$  .

**Plomb** : Il restera insoluble .

**Ge et As**: Ils passent partiellement en solution .



Lixiviation Acide

Magnafloc  
R-351

Lixi.  
Neutre

Air comprimé

Cuve de mélange.

Filtres rotatifs.

## FILTRATION :

L'underflow de la lixiviation acide est envoyé vers les bacs filtres rotatifs où la dernière mise en solution du zinc a lieu par lavage des boues à l'eau chaude ( 60 °C ) .

Le filtre est constitué d'un tambour de 24 compartiments recouverts d'une toile filtrante de surface unitaire de 50 m<sup>2</sup> . Ce tambour est plongé dans le bac de la solution contenant les boues , et la solution est aspirée à l'aide d'une pompe à vide . Chaque compartiment passe sous un jet d'eau puis est soumis à une insufflation d'air qui gonfle la toile et les boues sont raclées et transportées par une vis sans fin vers une benne d'un camion qui les évacue vers l'extérieur de l'unité .

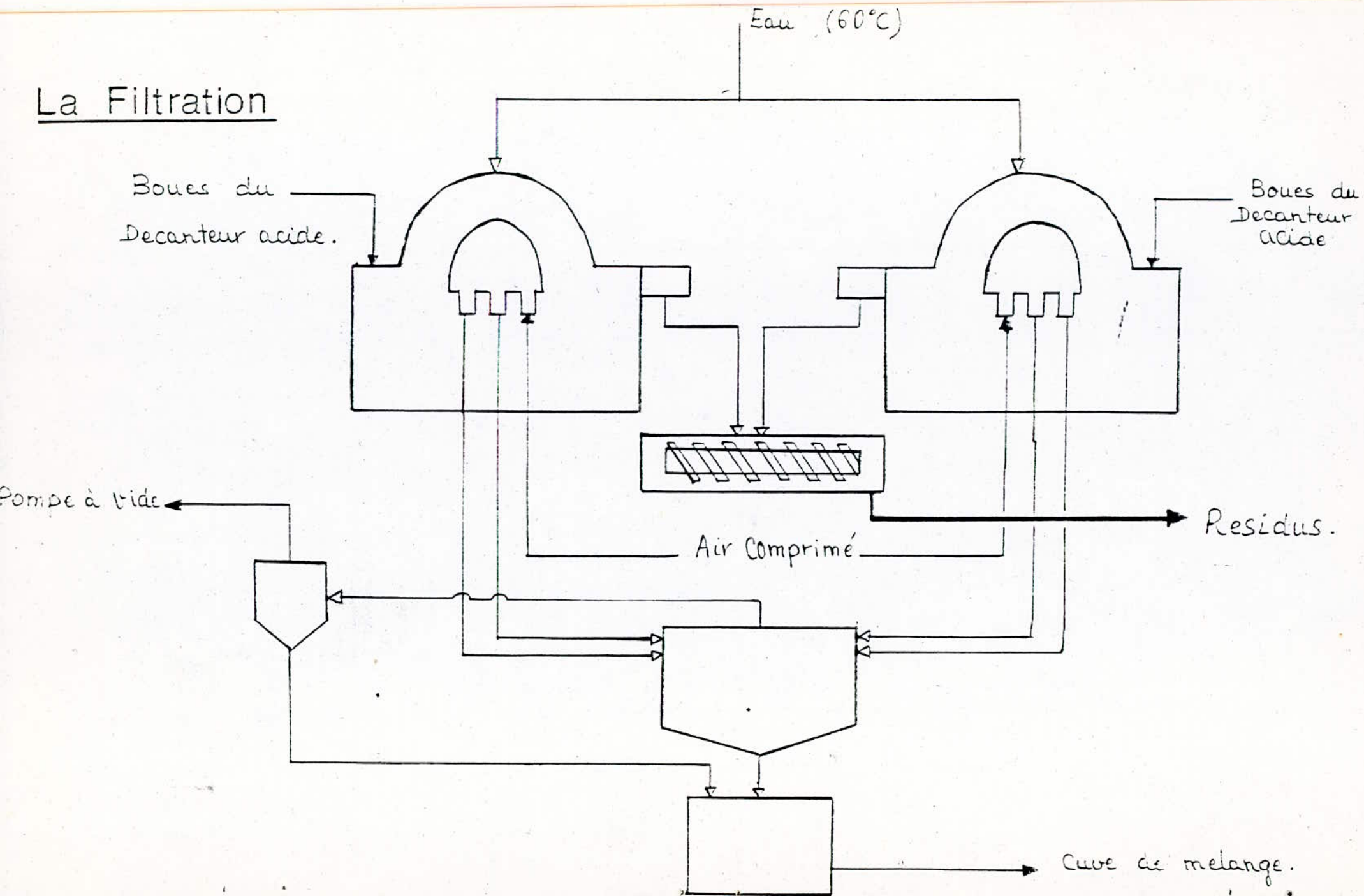
## RESIDUS DE LIXIVIATION :

Dans les résidus de lixiviation les pertes en zinc sont sous forme de :

- ZnO due à la mauvaise lixiviation .
- ZnSO<sub>4</sub> due à un entrainement à la décantation et un mauvais lavage à l'eau .
- Zinc sous forme de ferrites , aluminates , silicates et sulfures de zinc qui sont insolubles .

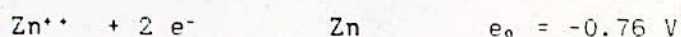
La teneur moyenne du zinc dans les résidus varie de 18 à 20 % .

# La Filtration



## PURIFICATION :

La pureté du métal exige, lors de l'électrolyse du zinc, une solution de  $ZnSO_4$  très pure, or l'overflow de la lixiviation neutre a pas cette pureté pour être directement soumis à l'électrolyse ; on procède donc à l'élimination de toutes les impuretés qui sont susceptibles de se déposer avant le zinc ou d'abaisser la surtension de dégagement d'hydrogène.



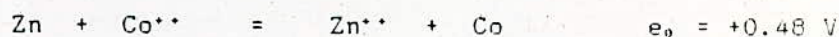
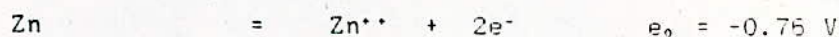
Ces impuretés sont éliminées sous forme de ciment en utilisant la poudre de zinc ; la purification s'effectue en deux étapes :

- Purification à chaud qui consiste à éliminer la plus grande partie des impuretés comme le Ni, Co, Cu, As, Sb, Ge, Sn, Tl, pour un bon rendement faradique à l'électrolyse.
- Purification à froid qui consiste à éliminer les dernières traces de Cd et Tl afin d'obtenir un zinc de qualité et de grande pureté.

### Purification à chaud :

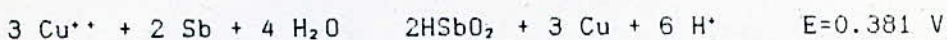
L'élimination des impuretés et particulièrement le Co dont le rôle est très néfaste pour l'électrolyse se fait par cémentation en utilisant la poudre de Zinc à 1 % de Pb.

La cémentation résulte du couplage des deux demi-réactions redox suivantes :



Dans les conditions opératoires, le Cobalte se dépose sur une partie du Zinc dont une partie passe en solution ; il s'agit en fait d'une pile en court-circuit dont l'intensité du courant est fonction des surfaces anodiques et cathodiques et des courbes intensité-potential qui caractérise les deux demi-réactions.

En générale la cémentation se fait à 75 °C en présence de Cuivre et d'Antimoine qui activent le réaction :

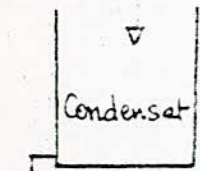
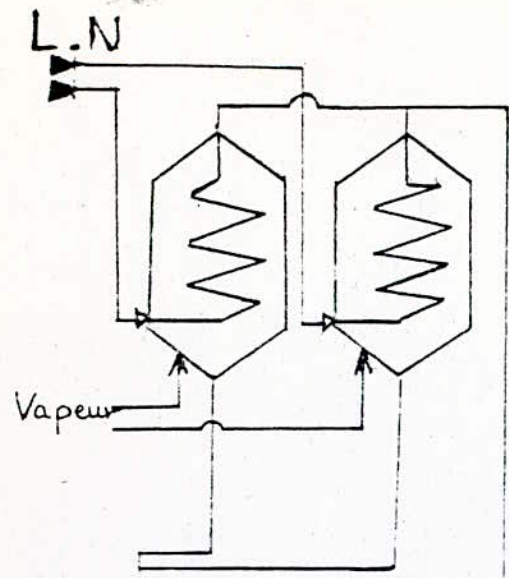


( mise en solution de l'Antimoine )

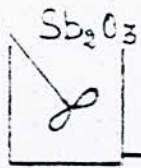


Pour ce faire, la solution est chauffée de 50 °C à 75 °C par échangeur de vapeur, puis, à la première cuve, on ajoute le  $\text{CuSO}_4$  jusqu'à une concentration de 200 à 250 mg/l de Cu et l'antimoine métallique de 6 à 11 mg/l ; à la 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> cuve on ajoute 4 à 6 g/l de zinc en poudre, puis la solution passe à la 4<sup>ème</sup> cuve où elle est fortement agitée avant d'être envoyée vers les filtres presses de 140 m<sup>2</sup> de surface filtrante, où le gâteau passe au repulpage pour la récupération du zinc mis en excès, du Cuivre et du Cobalt. La solution, à la sortie de la 4<sup>ème</sup> cuve, doit avoir une teneur en Co inférieur à 0.2 mg/l.

L'Antimoine est peu soluble dans les conditions de pH imposés par la présence du zinc métallique, sa mise en solution est facilitée par la présence du Cuivre ; ce qui explique l'addition du Cu et du Sb qui seront d'ailleurs cimentés en même temps avec le Co par le Zn en excès.

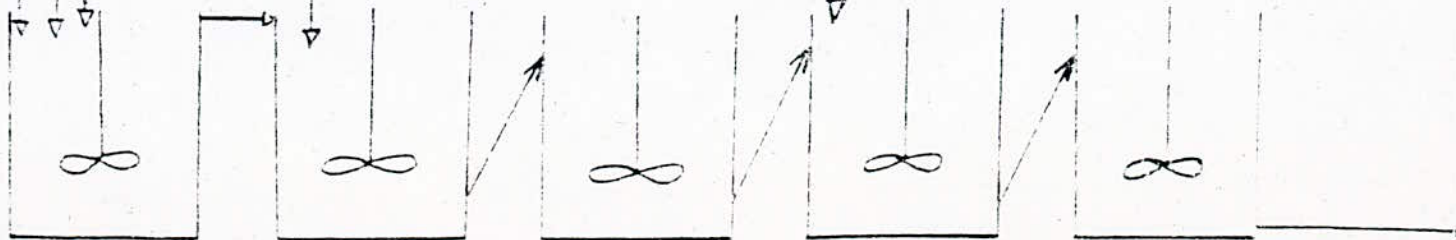
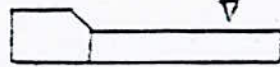


Filtres rotatifs.

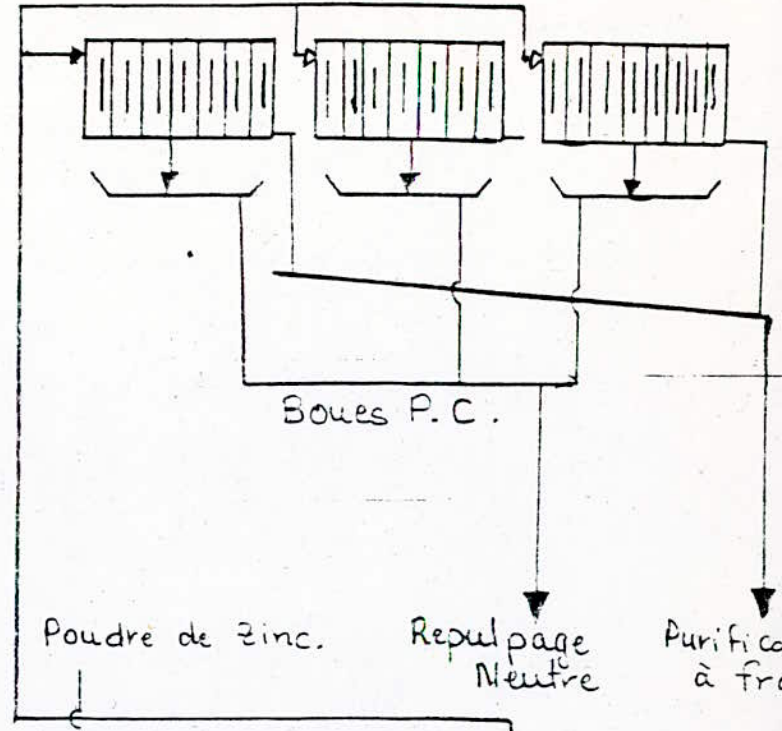


$CuSO_4$

Poudre de Zn



## Purification à chaud



Poudre de zinc.

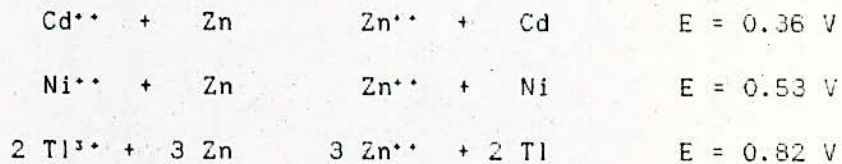
Repulpage Neutre

Purification à froid

Boues P.C.

### Purification à froid :

Son but est d'éliminer le Cadmium , le Nickel et le Thallium qui restent dans la solution . Elle se fait par cémentation à froid avec ajout de Zinc en poudre çelon les réactions suivantes :



Cette purification à lieu dans 2 cuves où on maintient la solution en agitation additionnée de la poudre de zinc ( environ 1 g/l ) puis , la solution est envoyée vers 2 filtres presses d'une surface de 60 m<sup>2</sup> chacun, le gateau passe au repulpage pour la récupération du zinc en excés et du Cadmium .

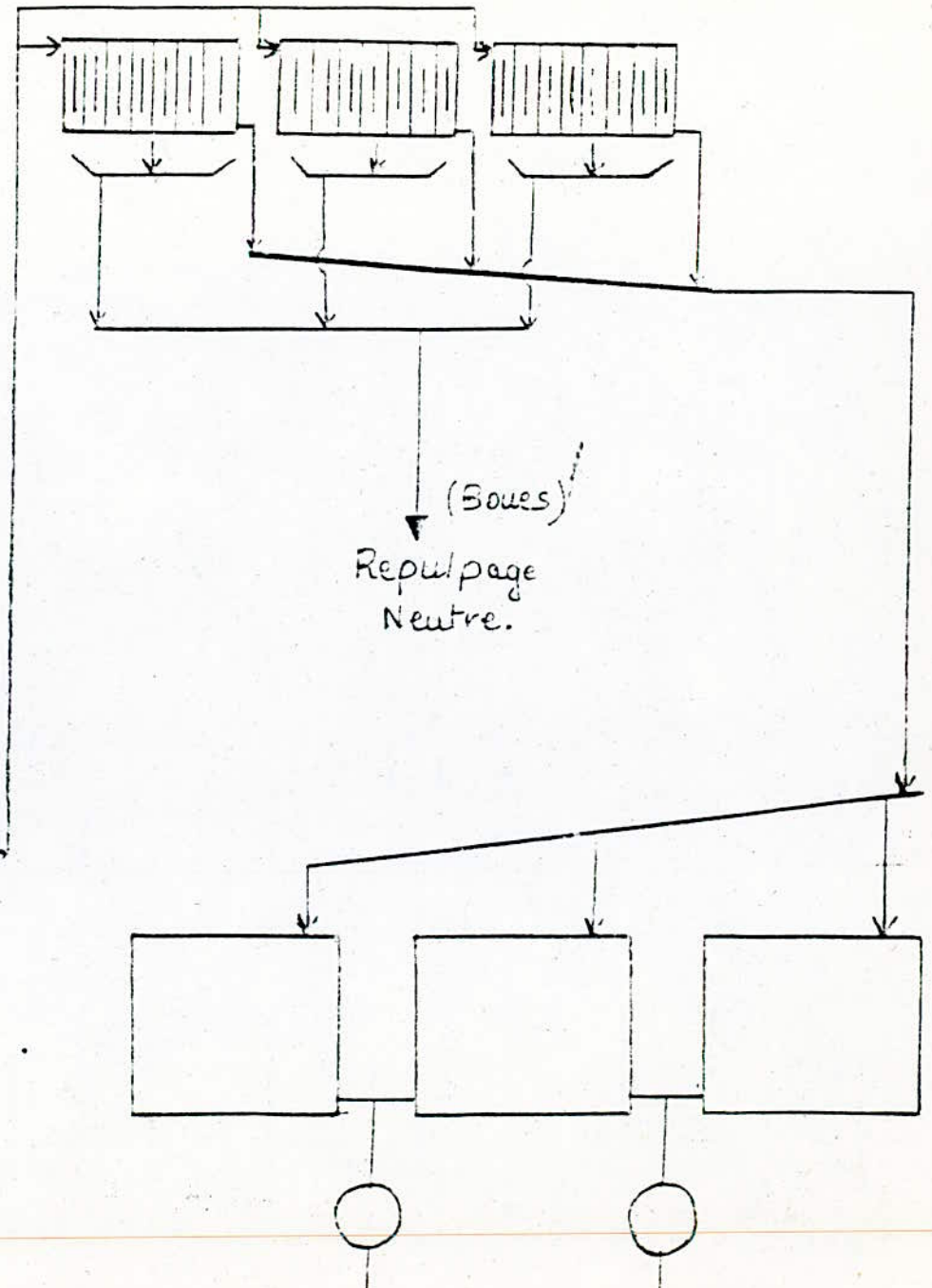
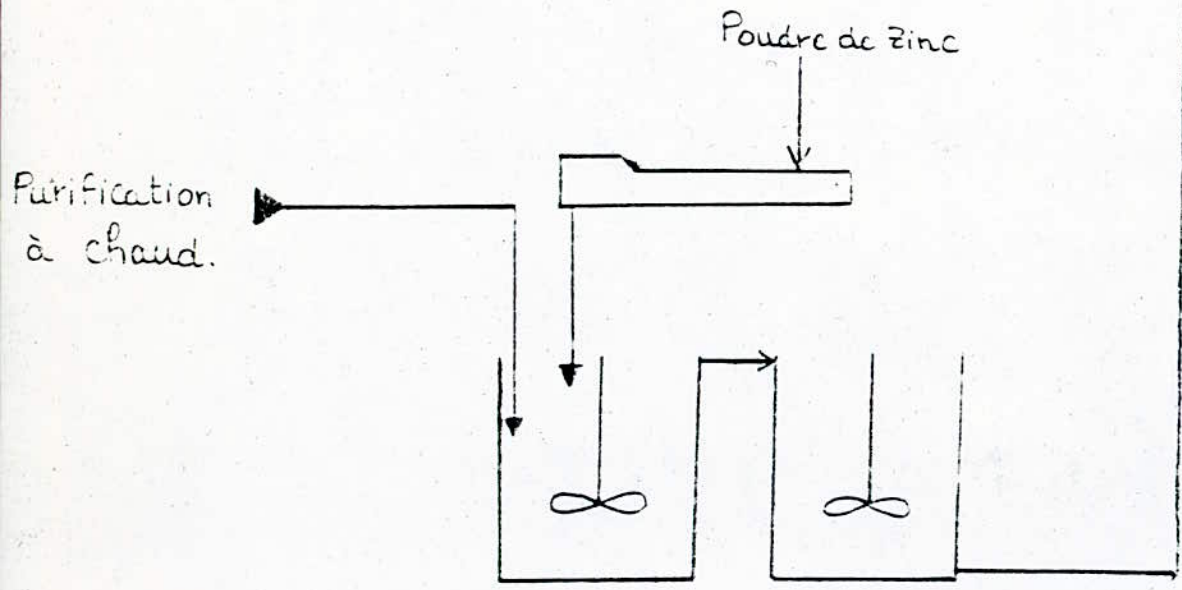
La solution purifiée est stockée dans 3 tanks avant de passer à l'électrolyse .

### Analyse de la solution purifiée :

Densité :	1400	1430	g/l	pH :	4.9	5.5
Zn :	150	165	g/l	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	15	20 mg/l
Na :	0.2	0.5	g/l	K :	0.1	0.3 g/l
Cl :	0.02	0.06	g/l	Co :	0.1	0.25 mg/l
SiO <sub>2</sub> :	100		mg/l	F :	< 20	mg/l
Mn :	< 3		g/l	Fe :	< 10	mg/l
Cu :	< 0.1		mg/l	Cd :	< 0.2	mg/l
Mg :	< 15		g/l			



# Purification a Froid



## REPULPAGE :

Les impuretés , dans la solution overflow neutre , ne dépassent pas les 1.5 g/l ( mis apart le Mn ) ; et en tenant compte de l'oxydation éventuelle du zinc en ZnO , il n'en faudrait pas plus de 2 g/l de Zn pour précipiter ces impuretés . Or on ajoute jusqu'a 7 g/l de Zn lors de la purification , donc l'excès de Zn est donc contenu dans les boues .

Le but du repulpage est de récupérer l'excès de Zn contenu dans les boues ainsi que le Cadmium .

### Repulpage neutre :

Les boues sont entraînées dans une 1<sup>re</sup> cuve additionnées du retour-cellules jusqu'a un pH compris entre 5 et 5.1 de façon à dissoudre que le zinc . La solution est maintenue en agitation dans la 2<sup>de</sup> cuve dont l'overflow riche en zinc passe en tête de lixiviation et l'underflow passera dans un filtre rotatif : le filtrat revient au repulpage , tandis que les boues riches en Cadmium passent au repulpage acide .

### Repulpage acide :

Les résidus du repulpage neutre sont attaqués par le retour-cellules dans 3 cuves d'acidité respectives 3 à 4 g/l d' $H_2SO_4$  , 0.2 g/l d' $H_2SO_4$  , et pH = 2.75 à 3 . Ici les impuretés , comme le Co , Ti , Ni , Cu ... et aussi le Cadmium , passent en solution ; l'addition du Retour-Cellules fait que 40 % du Cobalte reviennent en solution , ainsi que 30 à 45 mg/l de Cu .

La solution est portée à 60 °C par injection de vapeur pour faciliter la mise en solution du Cadmium ; après réaction , la solution est filtrée et le filtrat est stocké dans l'atelier Cadmium , et après cémentation du Cadmium , la solution est débarrassée du Co et renvoyée au repulpage neutre .

Rendement d'extraction du Zinc à la lixiviation :

Acide de tête

Grillé

Retour-Cellules

Lixiviation Neutre

Overflow neutre

Residus lixiviation

Bilan matière du zinc :

Zinc à l'entrée :

Grillé :  $m = 10 \text{ T/h}$        $Zn = 64 \%$   
 $M_{Zn} = 10 * 0.64 * 1000 = 6400 \text{ Kg/h}$

Solution Acide de tête :

$$V = 70 \text{ m}^3/\text{h} \quad \text{Zn} = 115 \text{ g/l}$$

$$M_{Zn} = 70 * 115 = 8050 \text{ Kg/h}$$

Solution Retour-Cellules :

$$V = 25 \text{ m}^3/\text{h} \quad \text{Zn} = 50 \text{ g/l}$$

$$M_{Zn} = 25 * 50 = 1250 \text{ Kg/h}$$

$$\text{Zinc } \underline{\text{entrée}} = 6400 + 8050 + 1250 = 15700 \text{ Kg/h}$$

Zinc à la sortie :

Inderflow neutre :  $V = 30 \text{ m}^3/\text{h}$

$$\text{Boues : } 100 \text{ g/l} \quad \text{Zn} = 30 \%$$

$$M_{\text{boues}} = 100 * 30 = 3000 \text{ Kg/h}$$

$$M_{Zn} = 3000 * 0.30 = 900 \text{ Kg/h}$$

Filtrat : 900 ml/l  $\text{Zn} = 142 \text{ g/l}$

$$M_{Zn} = 142 * 30 * 0.9 = 3834 \text{ Kg/h}$$

$$\text{Zinc } \underline{\text{sortie}} = 3834 + 900 = 4734 \text{ Kg/h}$$

$$\begin{aligned} \text{Zinc } \underline{\text{extra}} &= \text{Zinc } \underline{\text{entrée}} - \text{Zinc } \underline{\text{sortie}} \\ &= 15700 - 4734 \\ &= 10966 \text{ Kg/h} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n &= (\text{Zinc } \underline{\text{extra}}) / (\text{Zinc } \underline{\text{sortie}}) * 100 \\ &= 10966 / 4734 * 100 = 23.16 \% \end{aligned}$$

Un tel rendement est trop faible , on a donc une mauvaise lixiviation bien que les consignes ont été respectées ; cela est due soit à une faible attaque du grillé , soit à un mauvais lavage des boues .

## ELECTROLYSE :

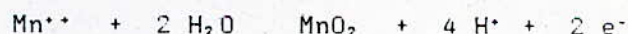
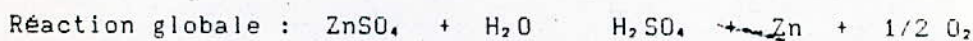
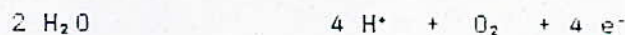
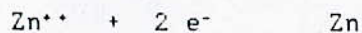
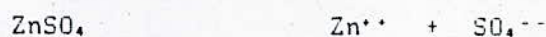
### Préparation de l'électrolyte et circuit électrolyse :

La solution purifiée , acidifiée et additionnée au retour-cellules avant épuisement est refroidie par quatre aérateurs jusqu'à une température allant de 28 à 35 °C du fait qu'une température plus élevée favorise une adhérence insuffisante du zinc sur l'Aluminium et donc une redissolution d'une partie importante du zinc . Cette solution alimente 288 cellules disposées en 12 rangées de 24 cellules chacune : Chaque cellule contient 40 cathodes en Aluminium et 41 anodes en Plomb argentifère ( 0.75 % Ag ) pour les protéger contre la corrosion .

Pour éviter les dégagements des vapeurs d'acide qui sont très nocifs pour la santé ( poumons , yeux ) , on ajoute du jus de réglisse qui forme avec l'électrolyte des mousses au dessus de ces cellules et donc retient les vapeurs acides .

### Electrolyse du Zinc :

L'électrolyse s'effectue en milieu acide , par réduction des ions  $Zn^{++}$ , donc dépôt de Zn à la cathode , et l'eau réagit à l'anode selon les réactions suivantes :



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

Rendement :

Le rendement est donné par la relation :

$$R = \frac{\text{Masse obtenue}}{\text{Masse théorique}}$$

où  $M_{t,n} = M_{Zn} / Z * It / F$

avec :

$M_{Zn} = 65.4 \text{ g}$        $Z = 2$

$I$  : intensité du courant       $I = d * S$

$d$ :densité de courant

$S$ :surface des électrodes

$t$  : temps d'électrolyse

$F = 96500$

**Rendement en fonction du temps et de la densité ampérique**

Densité (A/m <sup>2</sup> )	Durée du dépôt ( h )				
	72	48	24	10	8
300	87	92	-	-	-
420	-	87	92	-	-
650	-	-	87	92	-
820	-	-	83	87	92
1080	-	-	-	-	87

## TRAITEMENT DES RESIDUS DE LIXIVIATION

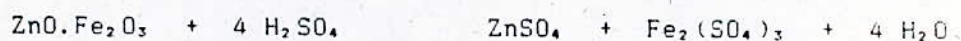
Pour extraire le zinc par voie hydrométallurgique, le minerai de zinc est soumis à une lixiviation par l'acide sulfurique dilué. Cette lixiviation permet de mettre en solution certains éléments et notamment une grande quantité du zinc qui est récupéré par électrolyse, mais elle laisse subsister des matières non solubilisées qui constituent les résidus de lixiviation. Ceux-ci contiennent, entre autre, encore du zinc sous forme de ferrite de zinc ou de sulfure de zinc, du plomb, du cadmium, des métaux précieux comme l'argent, qui n'ont pas été mis en solution, ainsi que des produits insolubles comme la silice, l'alumine, et divers oxydes.

Il est donc intéressant de procéder, d'une part, à la récupération du zinc non solubiliser, et d'autre part, d'extraire des concentrés d'argent et de plomb pour leur valeur qu'il représente ou pour leur usage industriel.

### Récupération du Zinc :

La récupération du zinc par voie humide s'effectue en deux étapes :

- Attaque par l'acide chaud relativement concentré qui permet de mettre en solution ces ferrites de zinc suivant la réaction :



- Précipitation du fer sous forme facilement filtrable : pour cela , plusieurs procédés ont été envisagés :

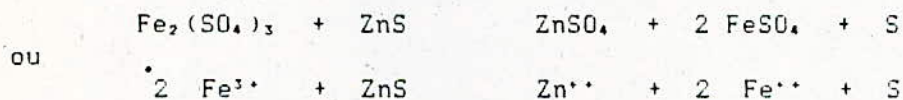
Procédé G O E T H I T E :

Ce procédé consiste , après attaque à chaud des résidus , à précipiter le fer sous forme d'hydroxyde de fer semihydraté  $FeO.OH$  ou  $Fe_2O_3.H_2O$  qui est facilement décantable et filtrable . Pour ce faire il faut que la solution contienne une faible teneur en fer ferrique ce qui nous ramène à suivre le traitement suivant :

Reduction du fer ferrique :

Cette première opération consiste à réduire ce fer ferrique en fer ferreux par addition d'un réducteur et par mesure économique on utilise la blende , aussi pour ne pas introduire des éléments étrangers à la solution .

Cette réduction se fait d'après la réaction suivante :



L'opération se déroule à une température supérieure à 90 °C et dure environ 4 heures .

Par rapport à la quantité théorique nécessaire , on ajoute un excès de 15 à 20 % de ZnS , c'est pourquoi , après décantation du mélange , la pulpe qui contient l'excès de minerai cru , est alors filtrée et la matière non soluble envoyée au grillage .



### Neutralisation :

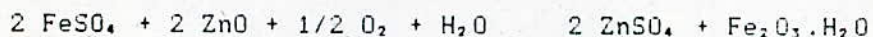
La neutralisation consiste à abaisser l'acidité de l'overflow qui titre environ 50 g/l , jusqu'à pH = 2 ( 2 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ) de façon à ne pas précipiter trop d'arsenic , et cela par addition de la calcine dans les cuves .

Après neutralisation , une décantation donne un résidu qui est envoyé vers la première lixiviation acide à chaud .

### Oxydation , hydrolyse du fer :

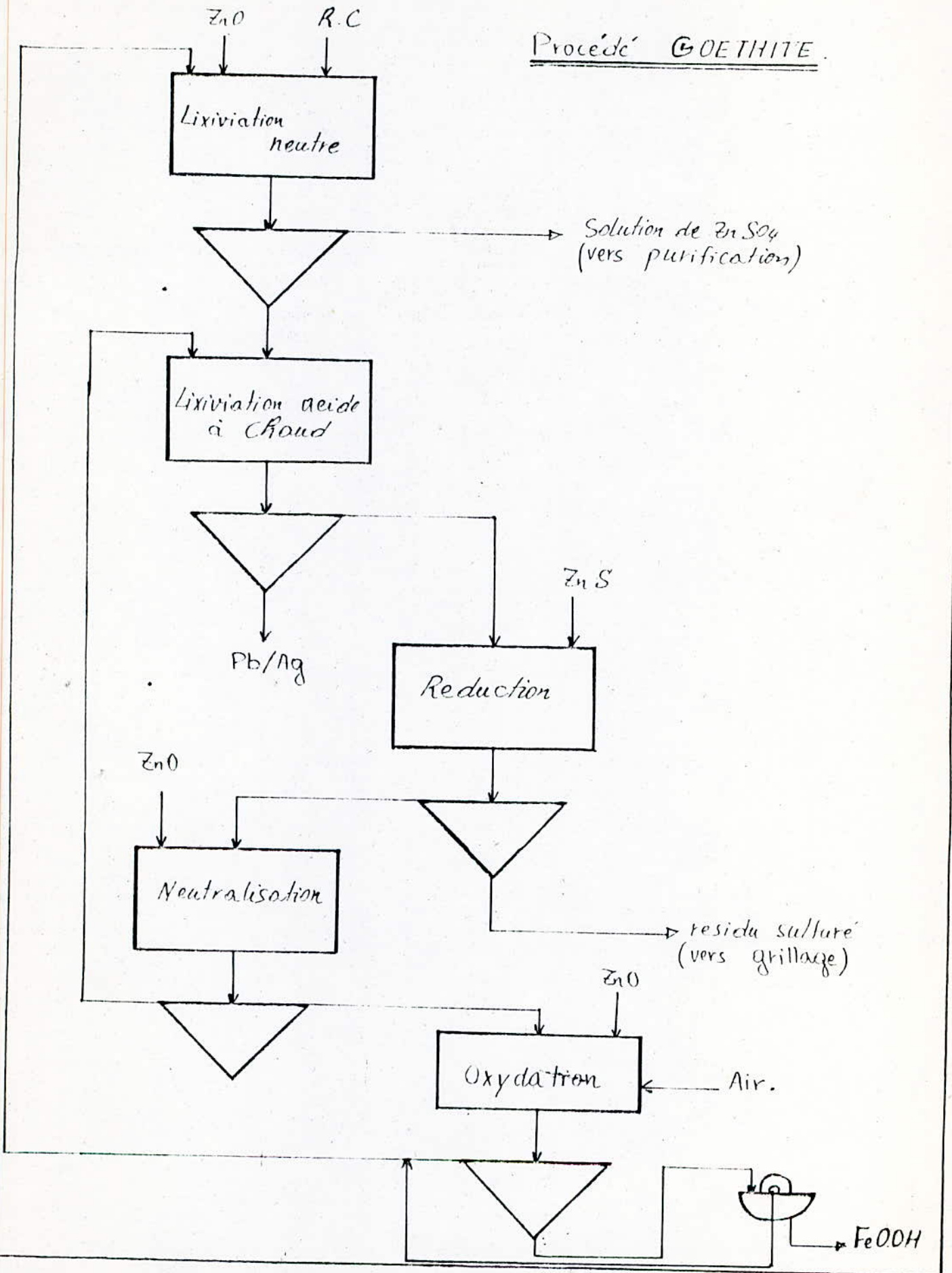
L'élimination du fer mis en solution aux étapes précédentes constitue l'opération spécifique du traitement humide des résidus de la lixiviation , elle doit permettre en plus d'éliminer les impuretés qui après précipitation à la lixiviation neutre ont été redissoutes lors de la lixiviation acide à chaud .

La réaction de la précipitation du fer par ce procédé est :



la neutralisation aura lieu dans des cuves chauffées à une température de l'ordre de 90 à 95 °C , par une addition de grillé et injection d'air; donc le fer est oxydé par l'oxygène , aussi la vitesse de cette réaction est suffisante pour être appliquée industriellement d'une part , et la précipitation de goethite est suffisamment rapide pour éviter une concentration trop élevée du fer trivalent .

Procédé GOETHITE.



## Procédé J A R O S I T E :

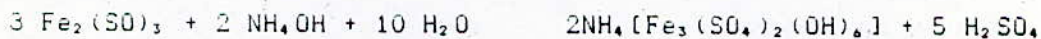
Dans les résidus une bonne partie du zinc est sous forme de ferrite de zinc qu'il faut donc les attaquer à chaud par une solution relativement acide ; puis précipiter le fer sous forme de Jarosite .

### Principe :

Les résidus sont attaqués par une solution d'acide sulfurique à 180-250 g/l d'acidité et à une température de 95 °C selon la réaction :



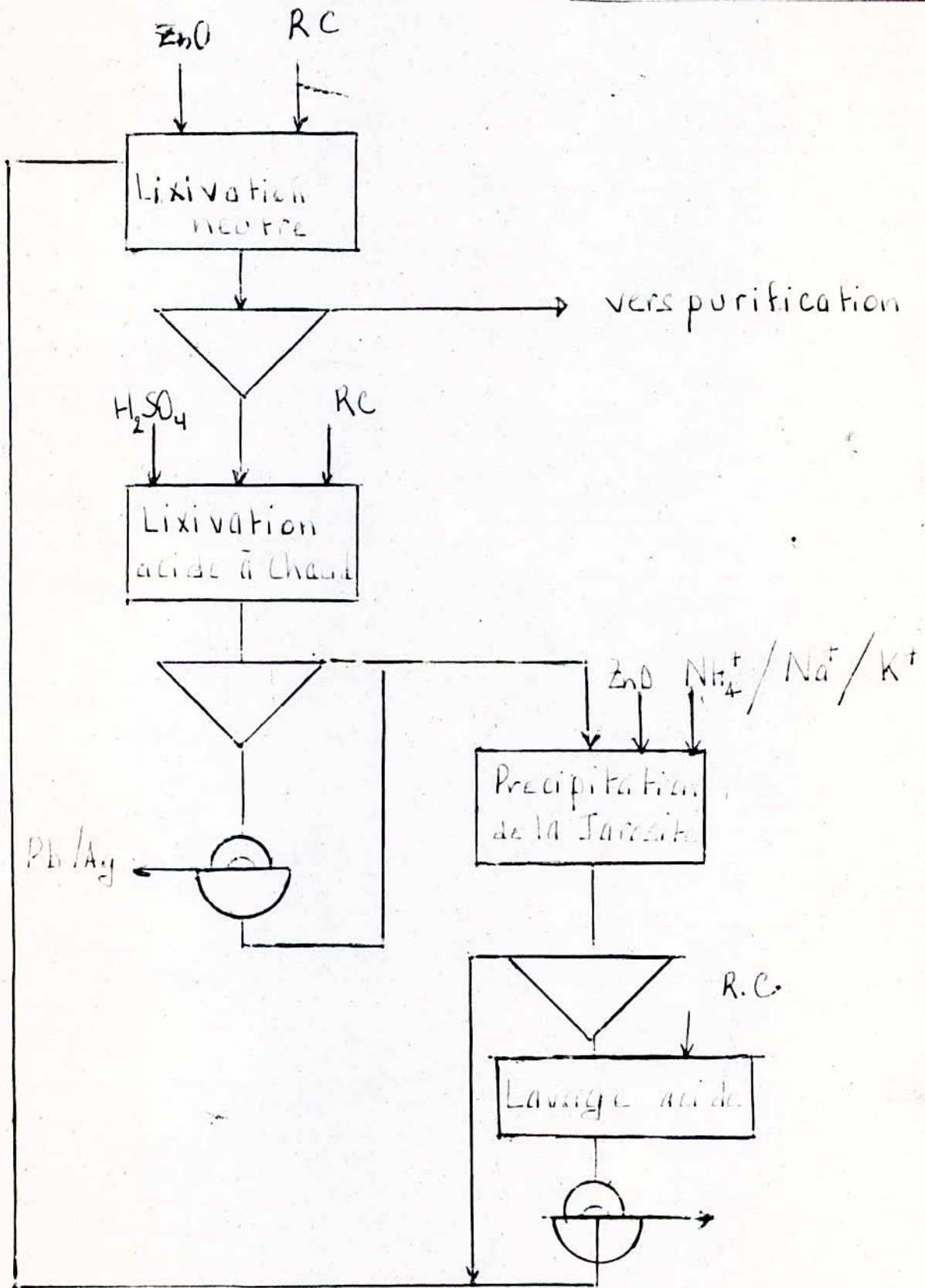
À la sortie de ce traitement , la solution ayant une acidité de 80 à 120 g/l d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> , est laissée decantée , et après séparation solide-liquide , le solide contenant environ 15 % Pb est envoyé à l'étape suivante du traitement des résidus ; et la solution envoyée à la précipitation de la jarosite où le fer est précipité sélectivement sous forme de Jarosite par addition d'ions ammonium selon la réaction :



Pour ne pas contaminer la solution on ne doit pas ajouter plus d'ions ammonium qu'il n'en faut pour la formation de la jarosite , et durant cette précipitation , l'acidité augment et ralentie la réaction , il est

donc nécessaire d'ajouter un agent neutralisant comme le ZnO ou le grillé. Après précipitation , cette jarosite est pratiquement exempte de zinc ; mais comme l'agent neutralisant est le minerai grillé , cette jarosite peut contenir un peu de ferrite de zinc à l'état non dissous , on la soumet donc à un second lavage par un mélange acide-eau . Après décantation , l'overflow est retourné dans le circuit de lixiviation , et le précipité lavé de jarosite est envoyé à la décharge .

# Procédé Jarosite



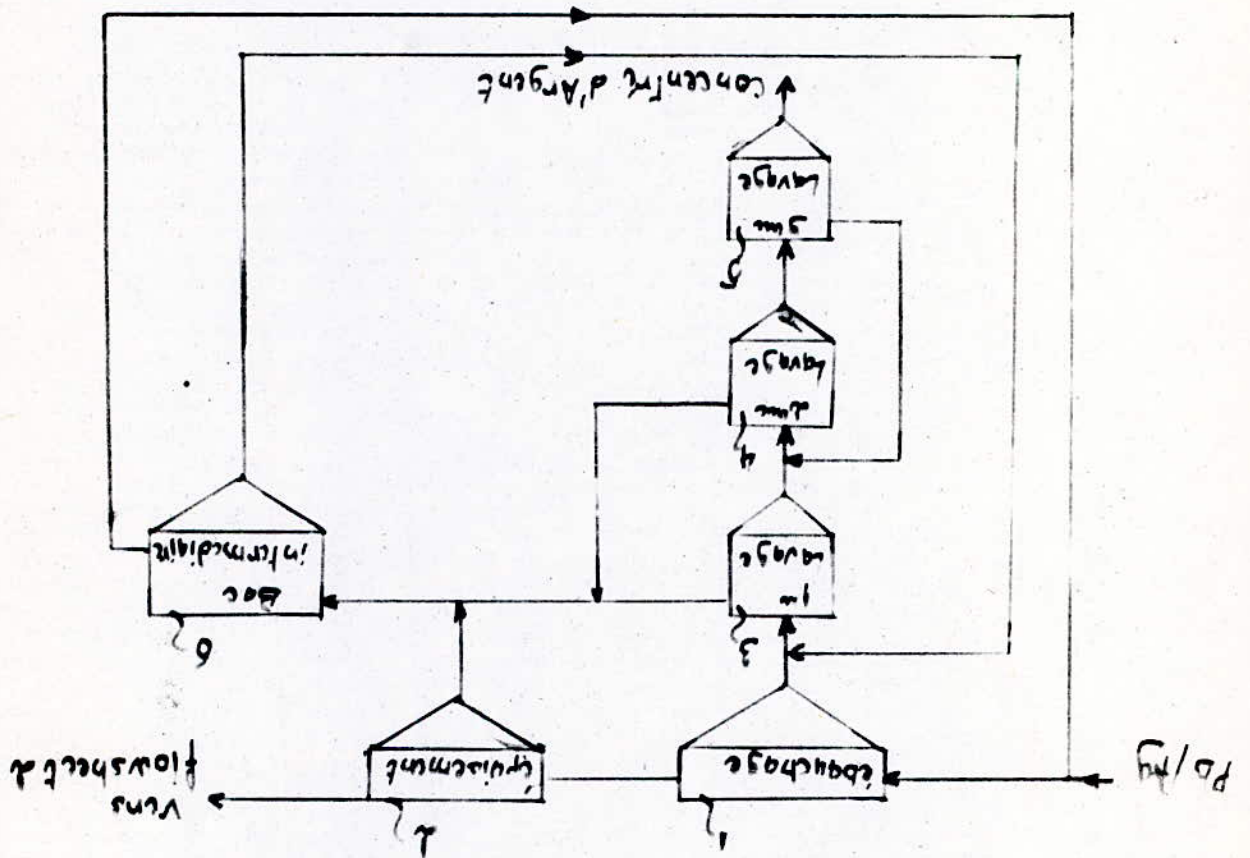
## TRAITEMENT DES RESIDUS PLOMBEUX-ARGENTIFAIRE :

### Concentré d'argent :

Les résidus de la lixiviation acide à chaud sont recueillis puis lavés . On remet cette partie solide en suspension dans l'eau pour constituer une pulpe dont on règle le pH entre 2 et 2.5 avec de la blende crue . On ajoute un collecteur de sulfure tel que le Xanthate , le Dithiophosphate d'alkyl ou d'aryl ou l'isopropyléthylthionacarbamate puis est soumise à une flottation suivant le flowsheet suivant , où l'ébauchage est effectuée dans le bac 1 pendant 30 mn , le lavage successivement dans les bacs 3 , 4 et 5 pendant respectivement 12 , 40 et 8 minutes , et l'épuisement dans le bac 2 .

A la sortie du dernier bac de lavage , est récolté un flotté constituant un **concentré d'Argent** et de métaux précieux se présentant sous forme de sulfures . Ce concentré est alors envoyé vers une autre destination pour récupérer l'argent qu'il contient avec une valeur marchande plus élevée .

Flowsheet 1 : Séparation de l'argent des résidus

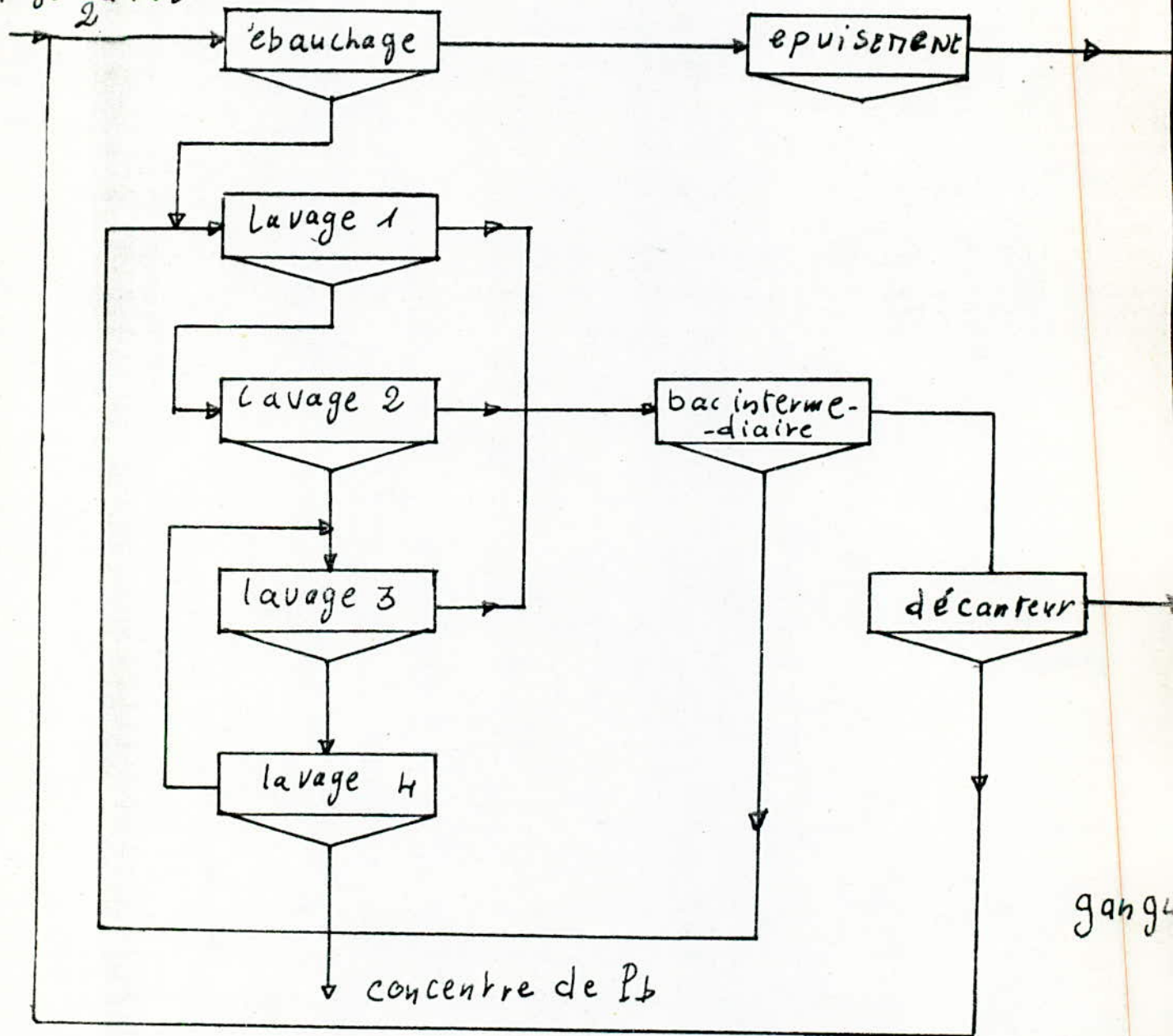


### Concentré de plomb :

Le rejet du traitement précédent ( du bac 2 ) est remis en suspension dans l'eau à environ 410 g/l de solide et le pH est réglé à 2.2 . On ajoute un collecteur qui est un sulfate double d'alkyl ou d'aryl et de sodium , et la pulpe ainsi conditionnée est envoyée dans une installation de flottation suivant le flowsheet ci-dessous . L'ébauchage s'effectue dans le bac 7 , l'épuisement dans le bac 8 , le lavage est fait dans les bacs successifs 9 , 10 et 11 ; les rejets de lavage 9 , 10 et 11 et le flotté du bac d'épuisement 8 sont envoyés dans le bac intermédiaire 13 dont le flotté est ramené directement dans le premier bac de lavage 9 alors que le rejet passe dans un décanteur 14 dont le flotté est ramené au bac d'ébauchage 7. Le rejet du décanteur 14 et le rejet du bac 8 constituent le reste ou la gangue .

A la sortie du dernier bac de lavage 12 est récolté un **concentré de plomb** qui est ainsi séparé de la gangue .

rejet du flowsheet  
2



flowsheet 2: extraction d'un concentré  
de Pb du résidus



## ETUDE EXPERIMENTALE

### ANALYSE DES RESIDUS :

Pour mieux situer le problème de récupération des résidus de lixiviation, il est indispensable de procéder aux différents types d'analyses de ces résidus ; ces analyses permettent de connaître les différents constituants et leur concentration dans ces résidus .

#### Analyse chimique :

Cette analyse concerne essentiellement les éléments présents en une forte teneur ( éléments majeurs ) dans les résidus comme le zinc , le fer, le calcium ...., et ceci par les méthodes complexométrique ou colorimétrique .

L'échantillon est mis en solution par le brome et l'acide nitrique , pour le zinc par exemple , on élimine le fer , l'aluminium , le magnésium et le plomb par addition d'ammoniaque , d'un peu de  $H_2O_2$  et de carbonate . Le pH est fixé par une solution tampon , qui contient aussi du thiosulfate pour réduire le cuivre , et du fluorure pour complexer les traces d'aluminium qui ont échappées à la précipitation .

tableau ci-dessous en analysant trois échantillons de 1.25 g chacun .  
 Mode opératoire : Voir annexe .

element	1 <sup>er</sup> ech.	2 <sup>ème</sup> ech.	3 <sup>ème</sup> ech.	moyenne
Zn	19.05	19.15	19.10	19.10
Zn(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	9.32	9.14	9.23	9.23
ZN (H <sub>2</sub> O )	4.88	5.32	5.31	5.17
Fe	19.02	16.36	20.47	18.61
Ca	2.10	3.15	3.44	2.89

D'après les résultats de ces analyses on remarque que les résidus contiennent une forte teneur en zinc et en fer ce qui nous permet de dire que presque tout le zinc présent est dû à la présence du fer sous forme de ferrite de zinc .

#### Analyse spectrale :

Les éléments dont la teneur est trop faible ( éléments mineur ) ne peuvent faire objet d'une analyse classique et pour déterminer leur teneur , on utilise la méthode dite par absorption atomique .

Les éléments sont dosés par l'acide chloridrique et l'acide nitrique , puis le filtrat de la solution passe vers l'analyse par absorption atomique .

L'opération se fait par deux spectrophotomètres , l'un à double faisceau , et l'autre à un seul faisceau .

Le resultat de cette analyse est donne dans le tableau suivant :

element	1 <sup>er</sup> ech.	2 <sup>eme</sup> ech.	3 <sup>eme</sup> ech.	moyenne
Ag g/T	295	290	315	300
Al %	0.52	0.53	0.54	0.53
As %	0.12	0.9	0.80	0.10
Ba %	0.52	0.41	0.45	0.46
Cd %	0.23	0.24	0.25	0.24
Cl %	0.026	0.024	0.024	0.025
Co %	0.0054	0.0057	0.0057	0.0056
Cu %	0.38	0.39	0.43	0.40
F %	0.018	0.016	0.014	0.016
K %	0.12	0.12	0.12	0.12
Mg %	1.47	1.47	1.47	1.47
Mn %	1.04	1.06	1.08	1.06
Na %	0.24	0.23	0.23	0.23
Ni %	0.01	0.01	0.01	0.01
Pb %	5.55	5.58	5.56	5.57
S %	0.95	0.93	0.94	0.94
Sb %	0.014	0.015	0.014	0.014
SiO <sub>2</sub> %	5.98	5.96	5.97	5.97
Sn %	0.001	0.001	0.001	0.001
Tl %	0.002	0.002	0.002	0.002

Autres Analyses :

Analyse de la teneur en eau du résidu :

Les résidus de lixiviation acide sont très humide ; et pour connaître leur teneur en eau , nous avons utilisé la méthode des pesées .

Un échantillon de résidu est pesé , soit P1, puis mis dans une étuve pour le sécher .

Après séchage , on le pese une seconde fois , soit P2 .

La teneur en eau est donc :

$$\% \text{ eau} = \frac{( P1 - P2 )}{P1} * 100$$

L'expérience est faite sur plusieurs échantillon :

échantillon	Teneur en eau
1	40.55
2	39.40
3	43.50
4	40.30
5	35.30
6	39.50
7	35.25
8	42.60
9	39.50
10	40.10
moyenne	39.60

Analyse de la densité :

Pour déterminer la densité , nous avons utiliser la methode dite du picnometre qui est basee sur le calcul du poids spécifique .

Un picnometre vide et sec est pese , soit P1 ; puis on le remplis d'eau et on le pese une seconde fois , soit P2 . Ce picnometre est vide et seché , ensuite on met un echantillon de residu à l'intérieur et on le pese , soit P3 ; et enfin on remplis le picnometre + l'échantillon avec de l'eau et on le pese une dernière fois ; soit P4 .

Le poids spécifique des residus est donné par la relation :

$$\rho_s = \frac{P3 - P1}{(P3 - P1) - (P4 - P2)} * 1 \quad ( \text{ g/cm}^3 )$$

où 1 est le poids spécifique de l'eau .

P1	36.5	36.6	36.5	36.5
P2	135.8	136.8	135.8	137.0
P3	43.3	46.7	43.3	47.7
P4	140.8	144.1	140.8	144.6
Ps	3.77	3.70	3.78	3.40

densité = 3.60

La densite du residu est elevee ce qui permet la précipitation par gravitation dans la cuve de lessivage ; et pour homogeniser la solution on utilise un agiteur magnetique durant les expériences .

### Analyse du grillé :

Le but de cette analyse est de connaître la composition du grillé juste après la sortie du four de grillage . 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 d'une part , et du fait de son utilisation lors des procédés de récupération du zinc .

L'analyse du grillé se fait de la même manière que les résidus , c'est à dire par les mêmes méthodes ( analyse chimique et analyse spectrale ) .

Le tableau suivant donne la teneur moyenne des différents éléments contenus dans le grillé :

élément	concentration	élément	concentration
Zn %	64.48	Zn(H <sub>2</sub> O) %	2.06
Ba %	0.2	Zn(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) %	61.12
As %	0.019	S( S <sup>-</sup> ) %	0.42
Pb %	1.65	S(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) %	2.43
Sb %	0.003	Fe %	4.07
Na %	0.013	Cu %	0.22
K %	0.039	Cd %	0.21
Cl %	0.007	SiO <sub>2</sub> %	1.29
F %	0.0026	Al %	0.154
Ag g/T	66	Mn %	0.088
Tl %	0.0015	Mg %	0.76
Ca %	1.00	Ni %	0.0043
Co %	0.0056	Ge %	0.0031

### Analyse de la blende :

Comme le minerai crue ZnS est utilisé comme réducteur dans le procédé Goethite , des analyses ont été faites .

élément	ELABED	POLARIS	BOLIDEN	MELANG
Zn	49.86	<del>59.68</del>	53.98	55.88
Fe	5.05	1.53	5.04	3.27
Ca	1.02	0.68	0.37	0.748
Cd	0.228	0.158	0.208	0.178
Cu	0.11	0.032	0.252	0.11
Pb	3.75	1.08	0.86	1.46
Ag g/T	85	86	86	86
Ni	0.007	0.0007	0.0014	0.002
Co	0.0048	0.0006	0.0006	0.0012
Mn	0.0079	0.0071	0.057	0.0218
P	0.022	0.012	0.0086	0.017
Na	0.012	0.015	0.0086	0.012
Tl	0.0028	0.0028	0.0028	0.0028

D'après cette analyse on constate que le concentré d'ELABED contribue avec une quantité importante de fer de de plomb . Le plomb enveloppe les grains et forme un vernis qui empêche l'oxydation de se poursuivre et le fer se combine au zinc pour former la ferrite de zinc .

## M E T O D O L O G I E :

### But recherché :

L'objectif primaire de mon étude de traitement des résidus de lixiviation est l'augmentation du rendement de mise en solution du zinc, et revaloriser ces résidus en séparant un concentré d'argent et un concentré de plomb .

Pour cela nous avons opéré comme suite :

Le résidu est pris des filtres rotatifs , puis séché avant d'être broyé à des granulométries désirées .

Pour les essais à effectuer , la prise d'essai est fixée à 100 g , puis attaquée par l'acide sulfurique à un temps et à une température donnés .

## RECUPERATION DU ZINC A PARTIR DES RESIDUS

A GHAZAOUET , le procédé utilisé ne permet de mettre en solution que le zinc soluble dans une solution d'acide sulfurique diluée (  $ZnO$  et  $ZnSO_4$  ) ; on obtient un résidu avec environ 20 % de zinc qui est essentiellement sous forme de ferrite de zinc (  $ZnO.Fe_2O_3$  ) .

Pour récupérer ce zinc j'ai été amené à tester les deux procédés , Goethite et Jarosite , puis choisir le plus adapté à l'unité de Ghazaouet.



### Procédé Goethite :

Ce procédé consiste en une attaque à chaud des résidus par l'acide sulfurique qui permet de dissocier les ferrites de zinc . Puis en utilisant le minerai crue ZnS comme réducteur , on réduit le fer trivalent en fer bivalent selon la réaction suivante :



Après décantation , l'underflow est renvoyé au grillage , et l'overflow est neutralisé par le ZnO sous forme de grillé .

Par addition d'air et de calcine , le Fer se précipite sous forme de Goethite à une température d'environ 90 - 95 °C . Cette précipitation est obtenue en moins d'une heure mais l'on continue l'agitation pour dissoudre le maximum de calcine ajoutée .

### Influence de la concentration :

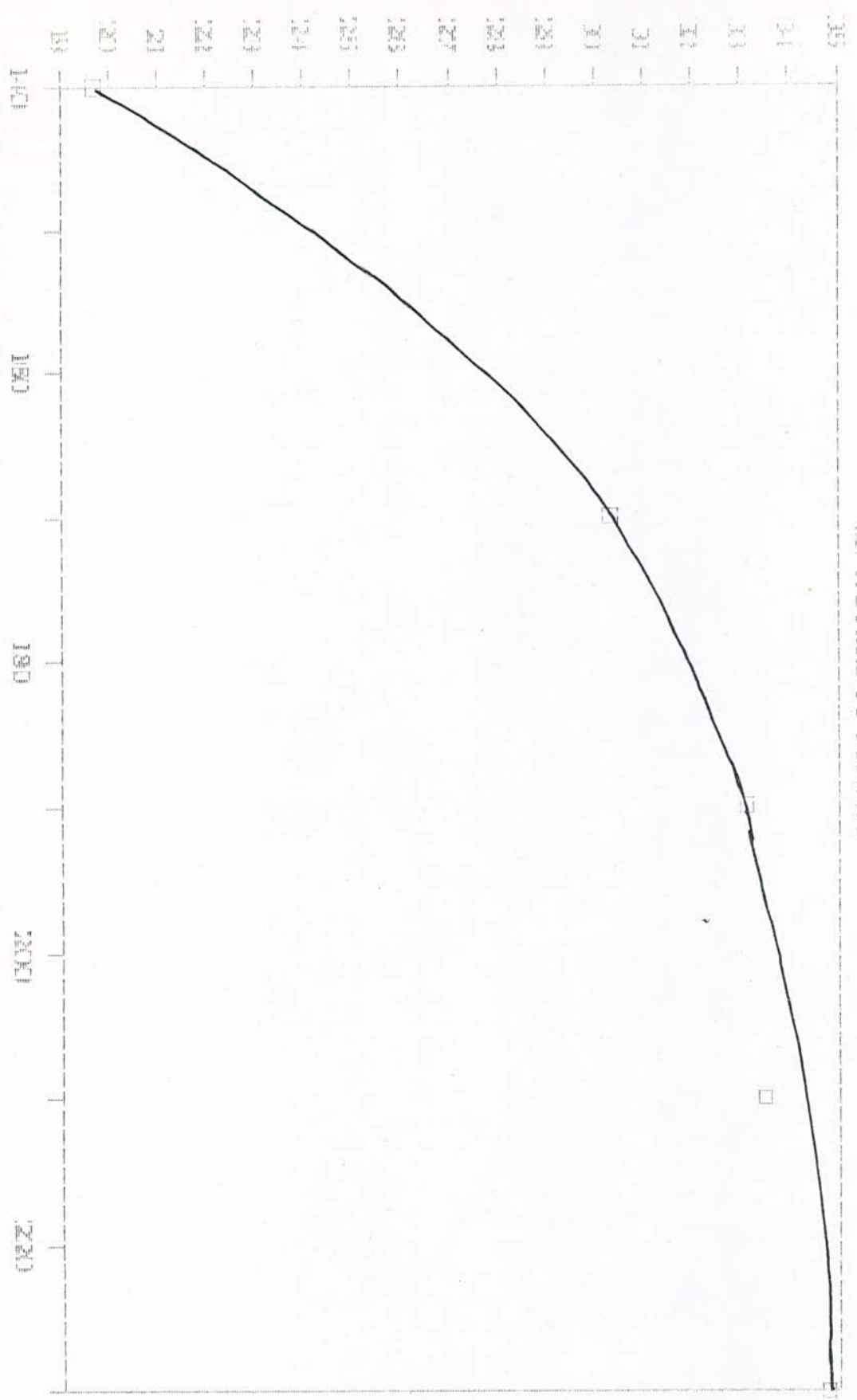
Afin de déterminer la concentration optimale , le résidu est attaqué par une solution d'acide sulfurique à différentes concentrations .

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

Acidité g/l	140	170	190	210	230
Zinc g/l	19.7	30.32	33.12	33.50	34.80
Fer g/l	8.25	3.18	2.38	0.96	0.49

# Variation de la concentration du Zinc

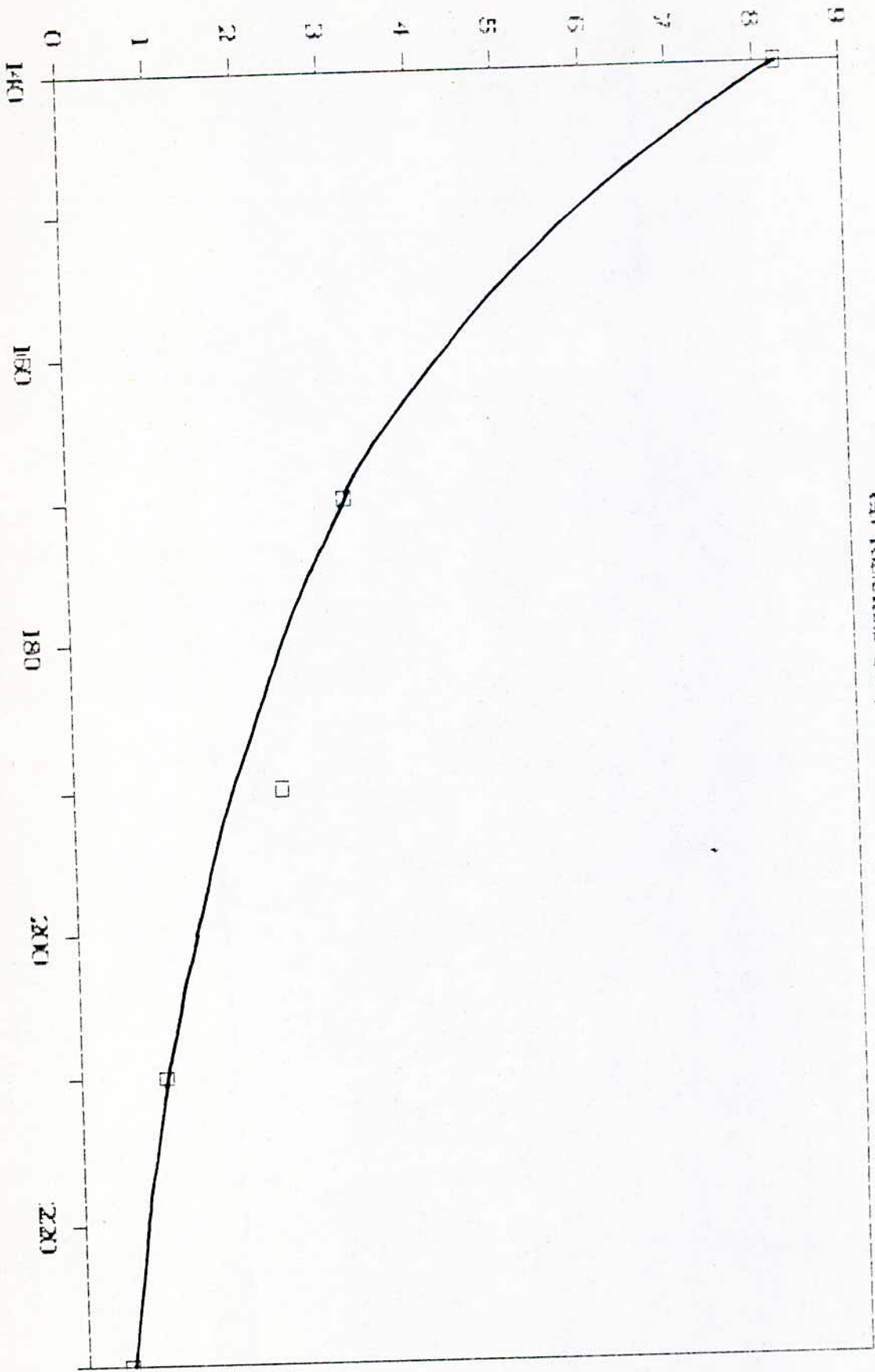
en fonction de l'altitude



altitude (g/l)

Fer (g/l)

Variation de la concentration du Fer  
en fonction de l'acidité



Ces résultats montrent que la solubilité du zinc augmente avec l'acidité , du moins de 140 à 200 g/l d' $H_2SO_4$  .

Cette variation devient faible , voir constante pour des concentrations de 200 à 230 g/l .

Donc , pour ne pas gaspiller l'acide sulfurique , une concentration de 200 g/l est retenue du fait qu'elle permet de mettre en solution un maximum de 33.6 g/l de Zn pour 1.4 g/l de Fe .

### Influence de la température :

Après avoir déterminé la meilleure concentration qui permet de dissoudre le maximum de zinc, nous avons testé différentes températures, la concentration est fixée à 200 g/l.

Temperature	35	70	90	95	105	115
Zinc	22.2	26.6	28.7	28.9	29.01	29.21
Fer	4.27	3.00	2.60	2.50	2.40	2.41

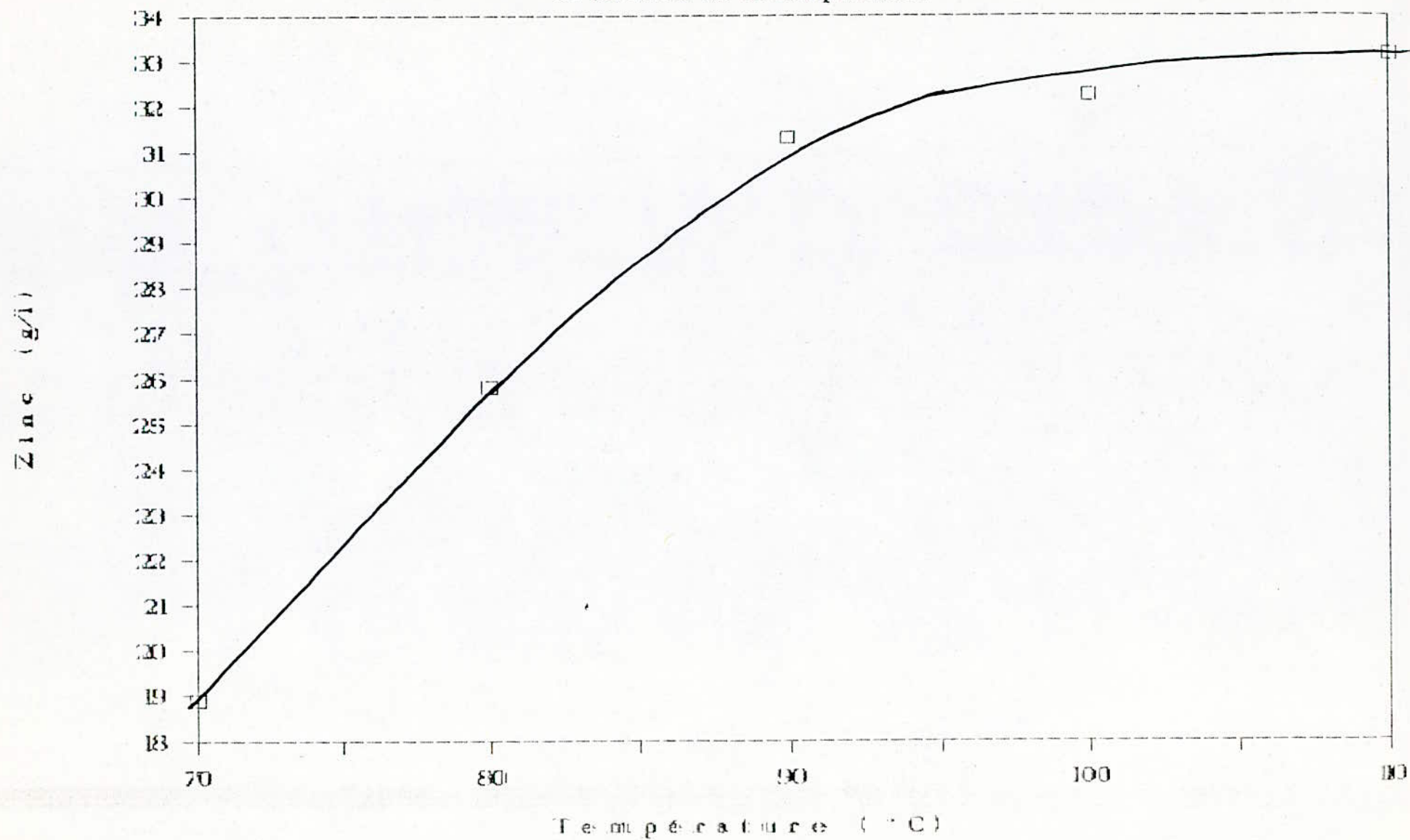
D'après les courbes [  $Zn = f(T)$  et  $Fe = f(T)$  ], on remarque que la mise en solution du zinc augmente avec la température, par contre la quantité de fer dans la solution diminue.

On remarquera que pour une température comprise entre 95 et 115 °C les variations de solubilités du zinc et du fer sont presque constantes, donc pour ne pas dépenser de l'énergie, un chauffage jusqu'à 95 °C est suffisant, ce qui permet de mettre en solution de 28.9 g/l pour le zinc et 2.5 g/l pour le fer.

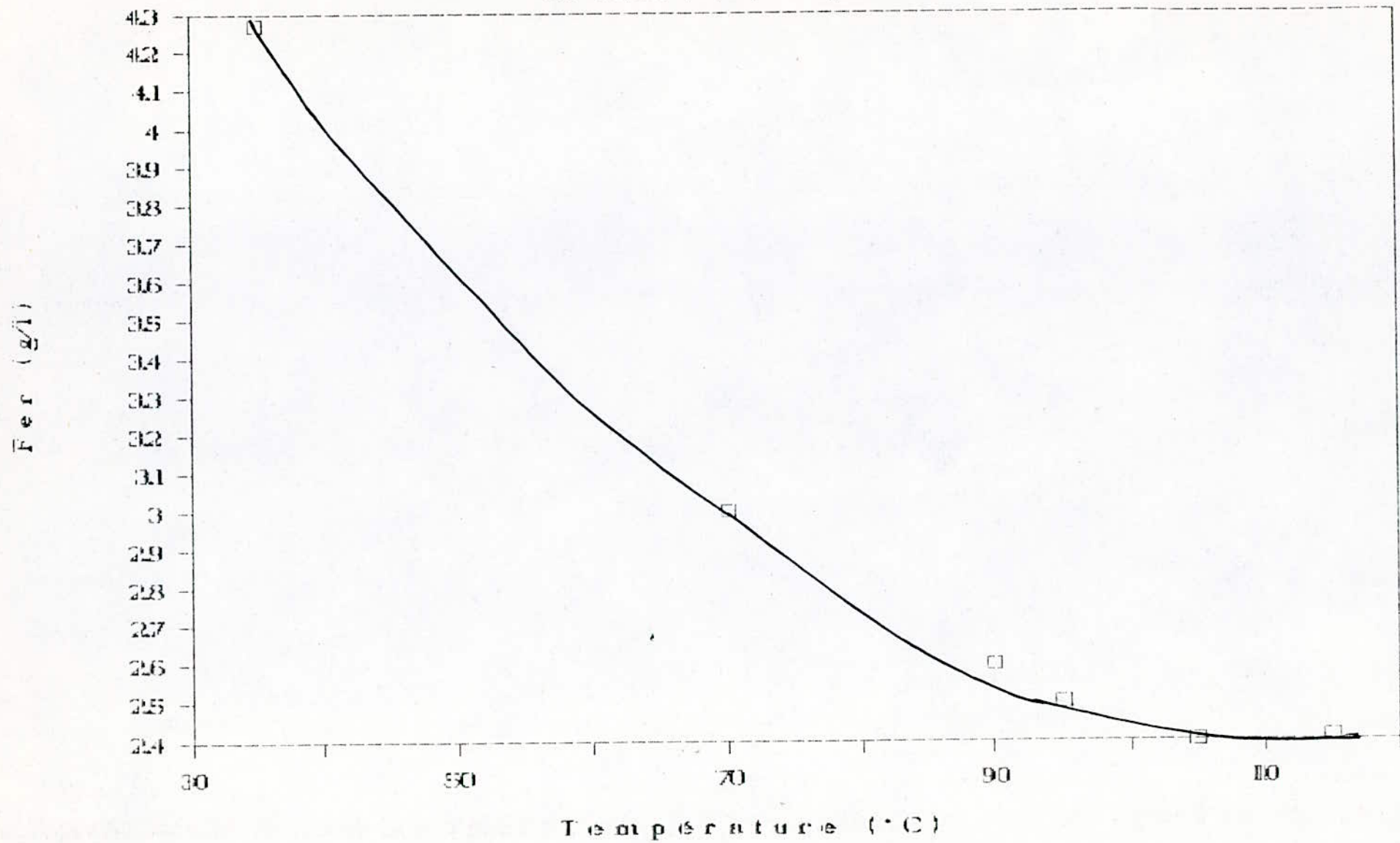
### Conclusion :

En conclusion, pour application rentable du procédé Goethite à la récupération du zinc, il faut procéder à 95 °C avec une acidité de 200 g/l d' $H_2SO_4$ .

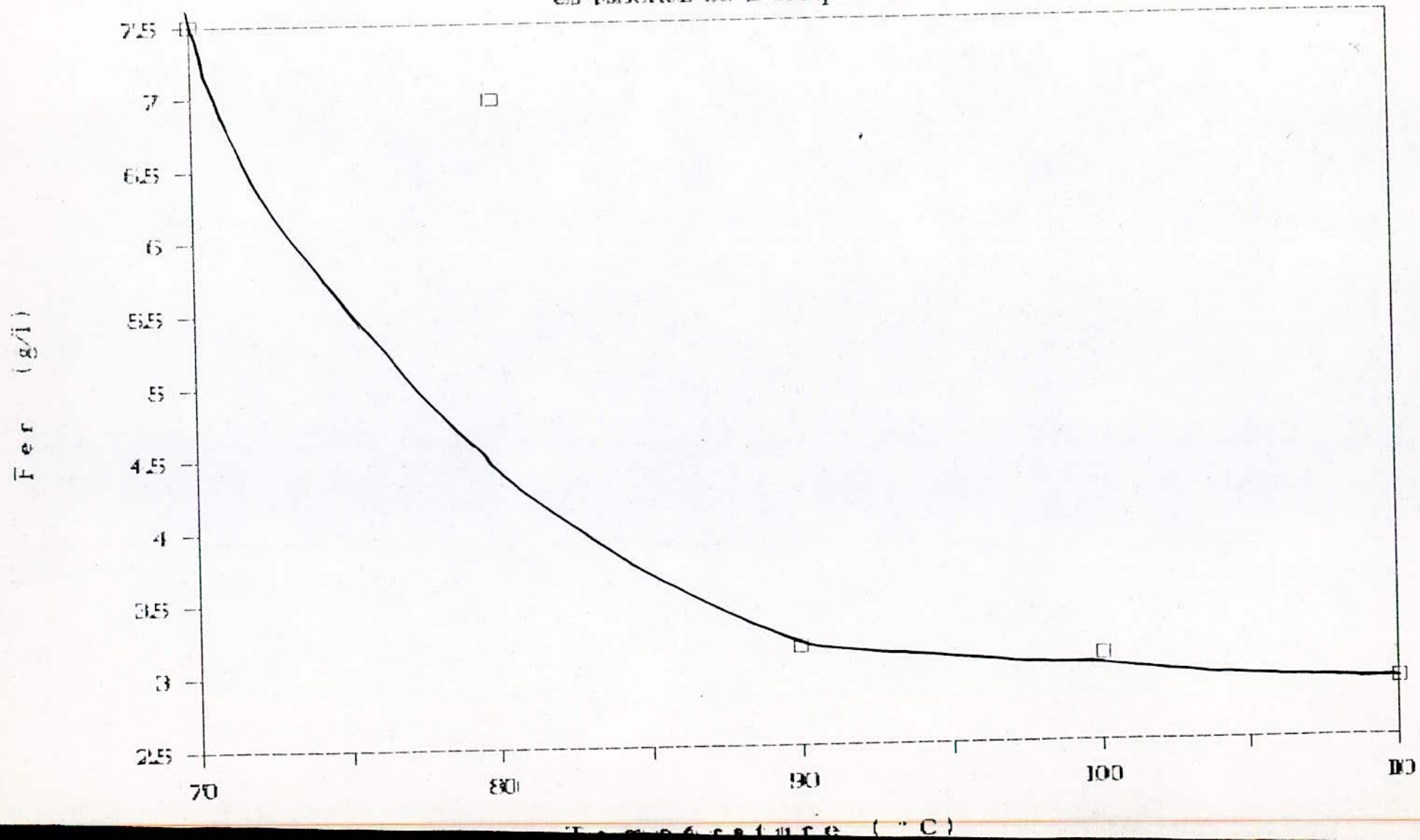
# Variation de la concentration du Zinc en fonction de la température



# Variation de la concentration du Fer en fonction de la température



# Variation de la concentration du Fer en fonction de la température





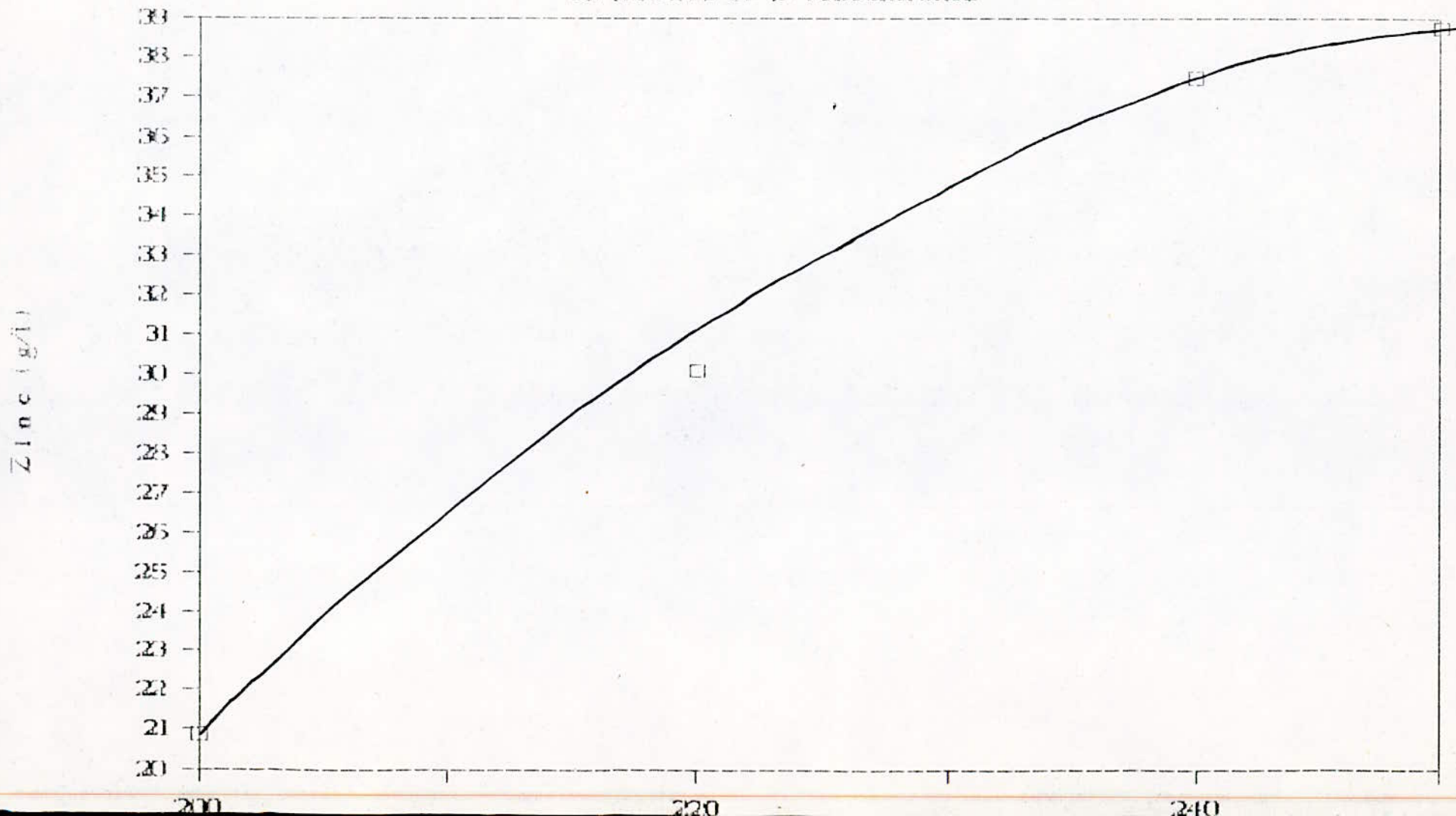
On remarque que plus la température augmente et plus on a une forte dissociation de la ferrite de zinc .

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 .

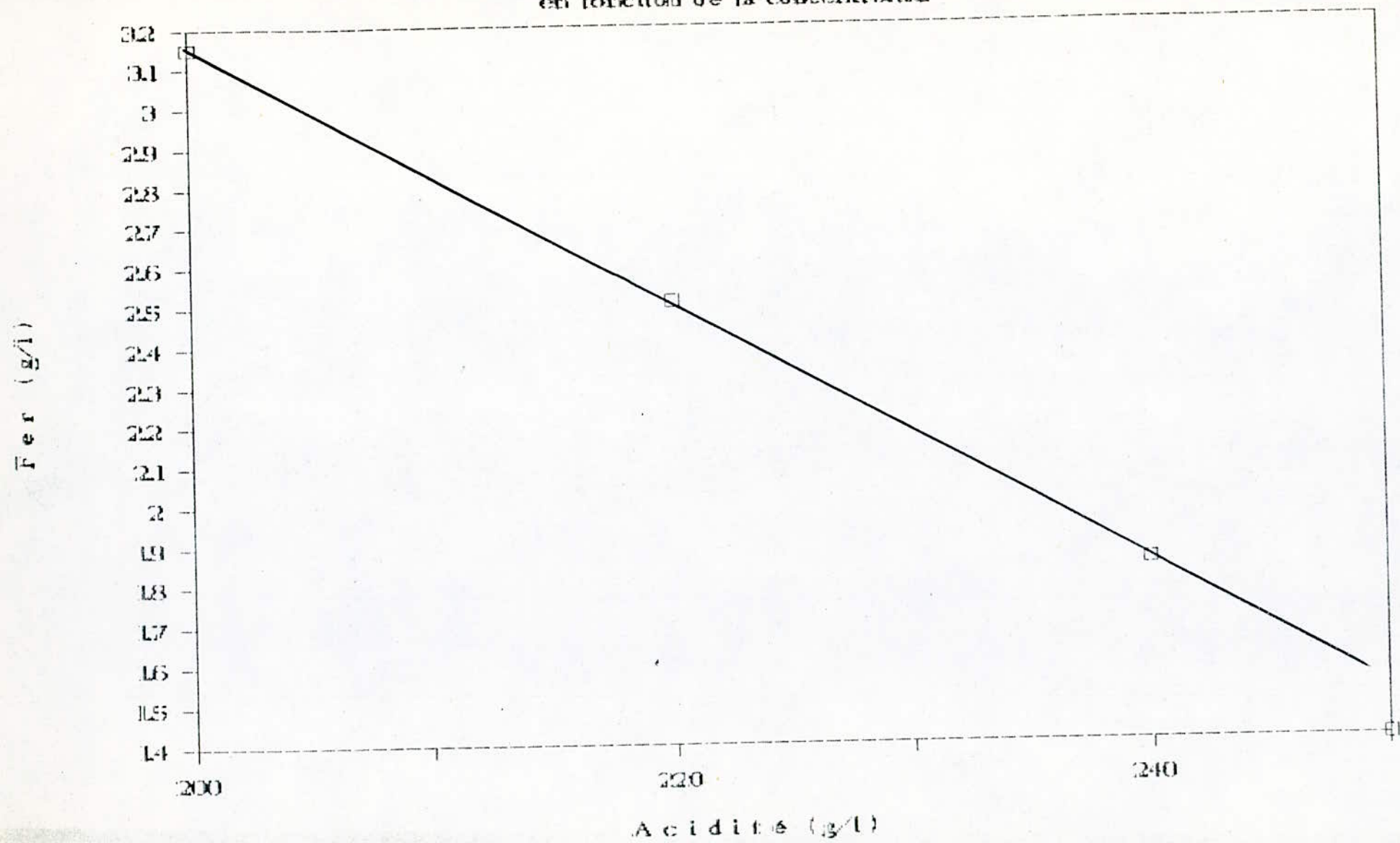
La teneur en zinc de la solution ainsi obtenue est de 32 g/l

Quand au fer , la quantité 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 précipiter le fer .

# Variation de la concentration du Zinc en fonction de la concentration



# Variation de la concentration du Fer en fonction de la concentration



RENDEMENT D'EXTRACTION TOTAL DU ZINC :

Rendement d'extraction par le procédé actuel :

Zinc à l'entrée :

Consommation de grillé = 10 T/h avec 62 % de Zinc

Zinc contenu dans le grillé :

$$10000 * 0.62 = 6200 \text{ Kg/h}$$

Zinc à la sortie :

Résidus : M = 2800 T/mois soit 3.88 T/h

Teneur en zinc du résidu = 19 %

Quantité de zinc dans le résidu :

$$38888.87 * 0.19 = 738.89 \text{ Kg/h}$$

$$\begin{aligned} \text{Zinc extré} &= \text{Zinc consommé} - \text{Zinc résidu} \\ &= 6200 - 738.89 = 5461.11 \text{ Kg/h} \end{aligned}$$

Rendement d'extraction :

$$R = 5461.11 / 6200 = 0.8808$$

$$R = 88.08 \%$$

Rendement d'extraction du zinc par le procédé Goethite :

Zinc à l'entrée :

Consommation du grillé :

- Pulpage : 10 T/h
- Neutralisation : 3 T/h ( quantité de grillé pour abaisser l'acidité )

$$\text{Zinc consommé} = ( 10000 + 3000 ) * 0.62 = 8060 \text{ Kg/h}$$

Zinc à la sortie :

Résidu : m = 4 T/h

Teneur moyenne en zinc du résidu = 7.5 %

Quantité de zinc dans le résidu :

$$4000 * 0.075 = 300 \text{ Kg/h}$$

$$\begin{aligned} \text{Zinc extré} &= \text{zinc consommé} - \text{Zinc résidu} \\ &= 8060 - 300 = 7760 \text{ Kg/h} \end{aligned}$$

Rendement d'extraction :

$$R = 7760 / 8060 = 0.9628$$

$$R = 96.28 \%$$

Rendement d'extraction par le procédé JAROSITE :

Zinc à l'entrée :

Consommation du grillé :

- Pulpage : 10 T/h

- neutralisation : 3 T/h

Teneur en zinc du grillé = 62 %

$$\text{Zinc consommé} = ( 10000 + 3000 ) * 0.62 = 8060 \text{ Kg/h}$$

Zinc à la sortie :

Résidu : m = 4.8 T/h

teneur moyenne en zinc dans le résidu = 6.4 %

Quantité de zinc dans le résidu :

$$4800 * 0.064 = 307.2 \text{ Kg/h}$$

$$\begin{aligned} \text{Zinc extré} &= \text{Zinc consommé} - \text{Zinc résidu} \\ &= 8060 - 307.2 = 7752.8 \text{ Kg/h} \end{aligned}$$

Rendement d'extraction :

$$R = 7752.8 / 8060 = 0.9618$$

$$R = 96.18 \%$$

## CONCLUSION :

D'après les calculs précédents , on voit une nette amélioration du rendement d'extraction du zinc ; il est de 96.28 % pour le procédé Goethite et 96.18 % pour le procédé Jarosite , contre 88.08 % pour le procédé actuel .

Cette amélioration permet une récupération d'environ 500 Kg/h de zinc soit 12 Tonnes par jours

Comme les deux procédés ont presque le même rendement , le choix portera sur celui qui minimisera les frais d'investissement et d'installation .

Le procédé Jarosite ne nécessite pas une grande modification de l'installation actuel car ce procédé consiste , après la lixiviation neutre , à attaquer l'underflow par une solution forte d'acide sulfurique à chaud , donc il suffit d'installer des canalisations de vapeur basse pression pour chauffer la solution à l'intérieur des cuves actuelles de la lixiviation acide , deux cuves identiques à celles de la lixiviation pour la neutralisation ainsi qu'un filtre rotatif pour le lavage de la Jarosite , aussi ce procédé nécessite moins de main-d'oeuvre .

Le procédé Goethite , quand à lui , consomme moins d'acide sulfurique , et ne nécessite pas une addition de sels alcalins .

Comme l'acide sulfurique est produit au sein de l'unité , il est donc plus intéressant d'installer le procédé JAROSITE comme procédé de récupération du zinc des résidus de lixiviation .

## RECUPERATION DE L'ARGENT ET DU PLOMB DES RESIDUS :

### Recupération de l'argent :

100 g de résidu de la lixiviation acide à chaud est lavé puis remis en suspension dans l'eau , à une concentration de 600 g par litre de solution ; le pH de la pulpe obtenue est amené à 2.1 au moyen de  $\text{Ca(OH)}_2$ .

On ajoute ensuite à la pulpe le Xanthate qui est un collecteur de sulfures , puis elle est traitée suivant le flowsheet d'extraction d'un concentré d'argent .

Le temps de séjour de la pulpe dans les divers bechers est :

ebauchage + épuisement	30 mn
1 <sup>er</sup> lavage	12 mn
2 <sup>ème</sup> lavage	10 mn
3 <sup>ème</sup> lavage	12 mn

A la sortie du dernier becher de lavage on a récolté un concentré de métaux précieux que l'on a soumis à l'analyse . Les résultats sont donnée dans le tableau suivant :

	Ag	Pb	Zn	S	Si
	g/T	%	%	%	%
résidu	1360	33.5	1.76	14.62	17.7
concentré	10500	6.6	6.28	67.08	4.9
rejet	300	36.8	1.22	7.72	19.1
rendement	80.2	2.2	38.1	-	3.2



Conclusion :

les analyses effectuées montrent que l'on a recueillie de façon sélective 80.2 % de l'argent contenu dans les résidus ; cela permet donc d'augmenter la valeur marchande de ce concentré .

Récupération du Plomb :

Une fois l'argent éliminé par la flottation précédente , le rejet est remis en suspension dans l'eau à raison de 380 g de solide par litre de solution , et le pH de la pulpe est amené à 2.3 puis on ajoute le collecteur qui est le sulfate de cétyle et de sodium .

La pulpe ainsi conditionnée suit la flottation telle que celle du flowsheet de récupération du Plomb .

Le temps de séjours de la pulpe dans les divers bacs est :

ébauchage + épauement	35 mn
1 <sup>er</sup> lavage	13 mn
2 <sup>ème</sup> lavage	8 mn
3 <sup>ème</sup> lavage	8 mn

A la sortie du dernier bac de lavage on récolte un concentré qui est soumis à l'analyse .

Le resultat de cette analyse est donné dans le tableau suivant :

	Ag	Pg	Zn	S	Si
	g/T	%	%	%	%
alimentation	300	36.8	1.22	7.72	19.1
concentré	100	72.5	1.10	10.25	0.2
rejet	150	5.3	3.26	3.04	-
rendement	30	89.2	17.1	3.6	-

Ces analyses montrent que le concentré recueilli contient 72.5 % de plomb , ainsi le rendement de l'enrichissement du plomb est de 89.2 % .

Le plomb est donc séparé du reste de la gangue constituée surtout de silice .

## C O N C L U S I O N :

Les résultats de mon étude sur la récupération du zinc des résidus de lixiviation sont encourageants .

Les deux procédés Goethite et Jarosite testés , ont donné des résultats très satisfaisant , ils ont permis d'atteindre un rendement d'extraction du zinc de l'ordre de 96 % ce qui est un très bon rendement .

Le procédé Jarosite nécessite moins de frais d'investissement et de mains-d'œuvre , et son installation s'adapte facilement au site existant.

La teneur de l'argent dans les résidus de lixiviation acide à chaud est de l'ordre de 1000 g/T , le traitement proposé permet de procéder à un enrichissement pour extraire un concentré de l'ordre de 10 Kg/T , cela permet entre autre d'augmenter la valeur marchande de ce concentré qui ne contient presque que de l'argent à l'état de sulfure

Comme pour l'argent un concentré de plomb est aussi extré des résidus par un sulfonate d'alkyl , cela permet surtout de réduire considérablement la quantité de résidu dans l'unité car après extraction le gangue restante peu être envoyée directement au crassier au lieu d'être stoqué .

L'intérêt de cette étude se résume comme suit :

- Récupération de l'Argent ( 4 Tonnes )
- Augmentation du taux d'extraction du zinc
- Récupération d'une quantité appréciable de Plomb
- Permettre à l'usine de récupérer l'espace occupé par les boues
- et surtout de se pencher sur un problème d'ordre écologique car les boues de lixiviation renferment des métaux lourds et de l'acide

Une étude économique succincte doit nécessairement passer par des essais sur le site et qui permettent d'avoir un aperçu réel des choses .

Il serait intéressant de compléter cette étude par l'un des deux procédés qui représentent un atout majeur en matière de récupération .

ANNEXE

Dosage du zinc par E.D.T.A. (22.5 g/l) :

Dans un erlenmeyer de 600 ml

- Introduire 1.25 g de minerai à analyser .
- Attaquer avec 21 ml d'HCl et 7 ml de HNO<sub>3</sub> et aller à sec
- Reprendre avec 10 ml HCl + 10 ml H<sub>2</sub>O + 5 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- Evaporer à vapeurs blanches
- Refroidir , Ajouter 50 ml H<sub>2</sub>O , bouillir
- Ajouter 2ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 3 % + 10 g NH<sub>4</sub>Cl
- Transvaser le tout dans une fiole jaugée de 250 ml
- neutraliser avec NH<sub>4</sub>OH + 15 ml en excès
- Refroidir puis jauger à 250 ml avec H<sub>2</sub>O froide
- Filter et prendre 50 ml du filtrat dans un bécher
- Mettre 4 gouttes de bleu de bromothymol
- Neutraliser avec HCL 1/2 jusqu'à coloration jaune de la solution
- Ajouter 200 ml d'eau et 30 ml de solution tampon pH 5.5 ~ 6
- Titrer par l'E.D.T.A. jusqu'au virage jaune de la solution .

$$V * P_e$$

$$\% \text{ Zn} = \frac{\text{-----}}{P * V_e} * 100$$

Tel que :

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

## B I B L I O G R A P H I E

- 1- Technique de l'ingenieur : Serie metallurgie 7 - 1976 M 2272
  
- 2- Lixiviation des mineraux de zinc selon le procede Goethite  
( ROGER DELIVARD )
  
- 3- Procédé de revalorisation de résidus de métallurgie électrolytique  
du zinc            Brevet Francais n° 75 29484
  
- 4- Métallurgie générale ( J.BERNARD A.MICHEL et J.TALBOT )
  
  
- 5- Journées de Zinc - symposium international 5 , 6 , 2 1976
  
  
- 6- Procédé de traitement des résidus de lixiviation des mineraux de  
Zinc                    Brevet Francais n° 76 15066
  
- 7- Electrochimie et electrometallurgie T.I ELECTROLYSE Paris Dunod 1943
  
  
- 8- The jarosite process past , present , future ( V.ARREGUI A.GORDON  
G.STEINTVEIT )
  
- 9- Dictionnaire de métallurgie            O.BADER M.THERET