

REPUBLIC ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABDERRAHMANE MIRA - BEJAIA
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DES MINES ET GEOLOGIE

En vue de l'obtention du Diplôme de Master en Mines

Option : Valorisation des Ressources Minérales

Mémoire de Master

Présenté par Mrs :

BELHOUARI Abdelkarim Khaled

TOUMI Nasreddine

Thème

***EXTRACTION DU ZINC
PAR VOIE HUMIDE
Cas d'ALZINC***

Soutenu le 23/06 /2015 devant le jury composé de :

Président	Mr AYADI Brahim	Université de Bejaia
Promoteur	Mme MALEK Nouara	Université de Bejaia
Co promoteur	Mme AIT BRAHEM Leila	Université de Bejaia
Examineur	Mme SOUCI Zahia	Université de Bejaia

Année Universitaire : 2014-2015

REMERCIEMENT



*Nous remercions Notre chere encadreur **Mme Malek Nouara** ; qui a accepté de diriger ce travail, son attention, sa bienveillance et son appui sans faille, ces encouragements décisifs pour mener à terme cette étude. Nous remercions Aussi Mme **AIT BRAHEM Leila** pour Ses suggestions, et son soutien m'ont été très précieux. Nous lui exprimons notre vive et respectueuses gratitude*

*Nous remerciment vont aussi vers les membre de **Jury Mr AYADI Brahim** et Mme **SOUICI Zahia** qui ont accepté d'examiner notre travail.*

*Nous remercions l'ensemble du personnel technique et administratif de l'entreprise **ALZINC** particulièrement Mr **Samir GHOUIZI** et tous les operateur qui ont été toujours disponibles malgré leurs nombreuses occupations*

Sans oublier, tous ce qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace



A la mémoire de mon oncle Aïssa

A mes très chers parents ;

*Qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont donné un
magnifique modèle de labeur et persévérance.*

A mes grands-parents, à qui je souhaite une longue vie.

A ma chère Sœur et mon cher Frère.

*A toute ma grande famille exceptionnellement mon très cher
oncle Abdelkarim Qui m'a soutenu durant tout le cycle
universitaire .*

*A mon oncle Benchhra pour ces corrections et ces
encouragements.*

*A tous mes amis : Mokhtar, Amine, Saïd, Mohamed,
Yacine, Abdeljalil, Hocine, Mustapha.*

A mes collègues de la promotion 2015

Et mes amis de la chambre D12.

Abdelkrim

SOMMAIRE

Remercîment

Dédicace

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION GENERALE : 1

CHAPITRE I: PRESENTATION DE L'ENTREPRISE

I-1 -PRESENTATION DE L'ENTREPRISE AL ZINC : 4

I-2- LABORATOIRE : 5

I-2-1- SECTION DE L'ECHANTILLONNAGE : 5

I-2-2- SECTION DES ANALYSES CLASSIQUES : 6

I-2-3- SECTION COLORIMETRIE : 6

I-2-4- SECTION SPECTROPHOTOMETRIE : 7

I-3- SERVICE DES UTILITES : 7

I-3-1- STATION DE POMPAGE : 7

I-3-2- STATION DE NEUTRALISATION : 7

I-3-3- STATION DES COMPRESSEURS : 8

I-3-4- CENTRALE THERMIQUE : 8

I-3-5- STATION DE DESSALEMENT D'EAU DE MER : 9

I-4 PROCEDURE D'ELABORATION DU ZINC A ALZINC : 10

I-4-1 RECEPTION ET MANUTENTION DES MINERAIS 11

I-4-2 ATELIER DE GRILLAGE..... 11

I-4-3 ATELIER DE LIXIVIATION 13

I-4-4 ATELIER DE PURIFICATION 13

I-4-5 ATELIER D'ELECTROLYSE DE ZINC 14

I-4-6 LES ATELIERS DE REFONTE : 15

CHAPITRE II: TRAITEMENT PRELIMINAIRE ET APPLICATION DU ZINC

II-1- HISTORIQUE : 20

II-2- TRAITEMENTS PRELIMINAIRES ET ENRICHISSEMENT DU MINERAI DE ZINC :.....	21
II-3- PROPRIETES DU ZINC :.....	22
II-4- UTILISATIONS DU METAL	25
II-4-1- ZINC LAMINE :.....	25
II-4-10- AUTRES APPLICATIONS :.....	29
II-4-2- LAITONS	25
II-4-3- PROTECTION ANTICORROSION DES ACIERS	26
II-4-4- BATIMENT :.....	27
II-4-5- CONSTRUCTION EN CHARPENTES :.....	27
II-4-6- CONSTRUCTION AUTOMOBILE :	27
II-4-7- AGRICULTURE.....	28
II-4-8- LES ALLIAGES DE ZINC	28
II-4-9- TRAITEMENTS THERMIQUES	29
II-5- DOMAINE MEDICALE :	30
II-6- IMPACT SUR L'ENVIRONNEMENT	31

CHAPITRE III: HYDRAUMETALLURGIE DU ZINC

III-1- LA MATIERE PREMIERE ET SON STOCKAGE :.....	35
III-2-GRILLAGE :	36
III-3 PROCEDE PAR DOUBLE LIXIVIATION :.....	38
III-3-1 Paramètres.....	38
III-3-2 Procédé de la double lixiviation	39
III-4- LA PURIFICATION :.....	44
III-4-1- Purification à chaud :.....	45
III-4-2- La purification à froid :.....	47
III-5- ELECTROLYSE :.....	48

CHAPITRE IV: MATERIELS ET METHODES

IV-1- MODE DE PRELEVEMENT :.....	53
IV-1-1- Echantillonnage :	53
IV-2- METHODES D'ANALYSES :	53
IV-2-1- Dosage par gravimétrie:	53
IV-2-2-Dosage par volumétrie:	54
IV-2-3- Dosage par la méthode complexométrique.....	55
IV-2-5- Dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) :	55

IV-2-6- Méthodes par Diffraction des rayons X	57
---	----

CHAPITRE V: RESULTATS ET DISCUSSIONS

V-1.2- Analyses minéralogiques :	69
V-1-1 Analyses chimiques :	64
Conclusion générale	74
Références bibliographiques	
Annexes	

LISTE DES TABLEAUX

Tableau V-1 : Composition chimique de la blende :.....	64
Tableau V-2 : Composition chimique de grillé lixiviation	65
Tableau V-3 : Composition chimique de l'overflow neutre.....	66
Tableau V-4 : Composition chimique de l'Overflow Acide.....	67
Tableau V-5 : Composition chimique des rejets de lixiviation	68
Tableau V-6 : Composition chimique de la solution purifiée	68
Tableau V-7 : Composition chimique du Zinc Cathode.....	69
Tableau V-8 : Niveau d'élimination des impuretés	72

LISTE DES FIGURES

Figure I-1: Zinc lingot de 25Kg.....	5
Figure I-2 : Zinc Jumbo de 2 Tonnes.	5
Figure I-3 : Service des analyses classiques de laboratoire central.	6
Figure I-4 : schéma de Processus de production	10
Figure I-5 : Réception et manutention du minerai d'ALZINC.....	11
Figure I-6 : Atelier de grillage de la blende d'ALZINC.	12
Figure I-7 : Atelier de lixiviation d'ALZINC.....	13
Figure I-8 : Atelier de purification d'ALZINC.....	14
Figure I-9 : Atelier d'électrolyse de zinc d'ALZINC.....	15
Figure I-10 : Atelier de refonte et stockage du zinc en lingot d'ALZINC.....	17
FigureII-1 : Schéma de principe d'un circuit de flottation différentielle	22
Figure III-1 : Transport et stockage de la matière première	36
Figure III-2 : La purification à chaud	47
Figure III-3 : La purification à froid.	48
Figure IV-1 : Balance analytique.....	54
Figure IV-2 : Photo de l'appareil d'absorption atomique.....	57
Figure IV-3: schéma d'un tube à rayons X. HT: haute tension d'accélération. RX:rayons X émis par l'anode	59
Figure IV-4 : Schéma d'un diffractomètre à poudre	60
Figure V-1 : Composition chimique de la blende	65
Figure V-2 : Composition chimique de grillé lixiviation.....	66
Figure V-4 : Composition chimique de l'Overflow Acide.....	67
Figure V-5 : Composition chimique des rejets de lixiviation.....	68
Figure V-6 : Composition chimique de la solution purifiée	69
Figure V-7 : Diagrammes de diffraction par RX des échantillons.....	70

LISTE DES ABREVIATIONS

% : Pourcentage

°C : Degré Centigrade (Celsius)

As: Arsenic

Ca²⁺ : ions de Calcium.

Cd : Cadmium

Cl⁻ : ions de Chlorures.

Cm : Centimètre.

Cr : Chrome

Cu : Cuivre.

E.D.T.A : Ethylène Diamine Tètra Acétique.

Fe : Fer

g/l : gramme par litre

HCO³⁻ : Carbonates d'hydrogène.

Mg : Magnésium.

Ni : Nickel

NO³⁻: Nitrates.

O.M.S : Organisation Mondiale de la Santé.

OA : Overflow acide

ON : Overflow neutre

Pb : Plomb

pH : potentiel d'hydrogène

Q : Débit

S : Soufre

SO₄⁻² : ions de Sulfates

SP : Solution purifié

T° : Température

Tl : Thallium

Zn : Zinc

ZnO : Calcine

ZnS : Blende

INTRODUCTION GENERALE



Introduction générale :

Le zinc est présent dans l'écorce terrestre principalement sous forme de sulfure (blende), accessoirement sous d'autres formes telles que la smithsonite ($ZnCO_3$), l'hémimorphite ($Zn_4[(OH)_2Si_2O_7]H_2O$), ou l'hydrozincite ($Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$).

Il est produit principalement suivant un procédé hydrométallurgique comportant quatre étapes :

- Enrichissement et grillage du minerai,
- Extraction du zinc soluble par fusion et lessivage du concentrât à l'acide sulfurique,
- Purification,
- Electrolyses.

Il peut aussi être produit suivant un procédé pyrométallurgique dans lequel

Le zinc provient également des minerais de plomb dans lesquels il est toujours associé au cadmium.

Le procédé par hydrométallurgie est le plus utilisé et qui correspond mieux aux conditions économiques actuelles.

Le zinc est principalement utilisé pour les revêtements de protection des métaux contre la corrosion (galvanoplastie, métallisation, traitement par immersion). Il entre dans la composition de divers alliages (laiton, bronze, alliages légers). Il est utilisé dans la construction immobilière, les équipements pour l'automobile, les chemins de fer et dans la fabrication de produits laminés ou formés. Il constitue un intermédiaire dans la fabrication d'autres composés de zinc et sert d'agent réducteur en chimie organique et de réactif en chimie analytique.

Nous nous sommes intéressés dans ce mémoire à étudier les étapes d'extraction de zinc dans la blende qui peut contenir jusqu'à 54 % du zinc afin d'avoir le zinc pur.

Le travail consiste à prélever des échantillons de traitement et effectuer des analyses pour connaître la concentration et la teneur de chaque élément dans tout le circuit d'extraction du zinc. Le premier chapitre de ce mémoire décrira l'entreprise ALZINC, ses différents secteurs et l'élaboration du zinc au sein de cette société. Le second chapitre définira le zinc en tant que métal, son état naturel, ses propriétés et ses applications .

Dans le chapitre III nous présenterons les étapes d'hydrométallurgie du zinc du grillage à l'électrolyse. Le chapitre IV comprend les matériels et les méthodes utilisés. Le chapitre V est une présentation et des discussions de ces résultats.

Enfin nous terminerons ce mémoire par une conclusion, où nous évoquerons les difficultés.

CHAPITRE I



PRESENTATION DE L'ENTREPRISE

Introduction :

L'usine d'électrolyse du zinc « ALZINC », est destinée à valoriser les concentrés de zinc (blende) par voie humide ou procédé hydrométallurgique.

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

I-1 -Présentation de l'entreprise AL ZINC :

La société Algérienne de zinc par abréviation ALZINC, avec un capital de 855.000.000 DA et un effectif de 510 ouvriers, est une société par actions (Spa) détenues à 100 % par METANOF. ALZINC est chargée conformément à ses statuts de la production et de la commercialisation du zinc et ses dérivés [1].

Sur une superficie de 14 hectares, l'entreprise est située à Ghazaouet dans l'ouest de l'Algérie juste au bord de la mer. Cette situation a été choisie en tenant compte des conditions suivantes :

- Pour faciliter les opérations d'importation et d'exportation par voie maritime et par voie ferrée.
- Etre a la proximité de l'eau de mer pour la déminéralisation.

La production de zinc et ses dérivés de cette filiale fut fondée en 1969 et mise en service le 09 décembre 1974, la première cathode de zinc fut enlevée le 16 décembre de la même année, son champ d'activité comprend [2] :

- Zinc lingot de 25 kg ; voir « Figure I-1 » ;
- Pastilles de zinc;
- Zinc Jumbo de 02 Tonnes ; voir « Figure I-2 »,
- Alliages de zinc (zamak 3 et zamak 5) ;
- Acide sulfurique concentré à 98% .



Figure I-1: Zinc lingot de 25Kg.



Figure I-2 : Zinc Jumbo de 2 Tonnes.

Source : Photo prise

• **Capacité de production[2] :**

1 – Zinc	36 850 T/an.
2 - Acide sulfurique	72 000 T/an.

L'usine de l'électrolyse de zinc est équipée principalement de deux ateliers : mécanique et électronique et d'un magasin très vaste, qui contenant des pièces, des pompes, etc, qui répondent aux besoins de processus de production ainsi de deux salles de contrôle : une pour contrôler le grillage et l'autre pour contrôle lixiviation purification, un laboratoire de contrôle de qualité des produits à chaque étape du processus. L'usine est dotée aussi d'une station de neutralisation et une autre de dessalement d'eau de mer.

I-2- Laboratoire :

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

I-2-1- Section de l'échantillonnage :

C'est un atelier très important, en effet les analyses d'un échantillon ne seront véritablement représentatives du lot d'où à été prélevé que dans la mesure où l'échantillonnage aura été fait d'une manière correcte. Donc il faut faire une série d'opérations pour que l'échantillon soit prêt pour l'analyse.

I-2-2- Section des analyses classiques :

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

- Volumétrie.
- Gravimétrie.
- Titrimétrie.

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



Figure I-3 : Service des analyses classiques de laboratoire central.

Source : Photo prise

I-2-3- Section colorimétrie :

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

I-2-4- Section spectrophotométrie :

Cette section comprend trois types d'analyses :

Analyse par absorption atomique : qui consiste à déterminer l'absorbance des métaux en fonction des concentrations par le biais des échantillons standards. Les différents métaux à analyser par cette méthode sont : Cd, Cu, Fe, Pd, Ag, Mg, Ni, Tl, Co, Na, Zn, Bi, K.

Analyse par spectrographie « en arrêt » : c'est une analyse qualitative et semi quantitative qui permet de connaître l'existence de certains éléments et leur teneur à partir des raies spécifiques à chaque élément et sa longueur d'onde.

Analyse par quantométrie : est utilisée pour déterminer les concentrations des éléments chimiques, le principe de cette méthode consiste à l'analyse spectrale d'émission optique. Les différentes mesures obtenues à travers l'analyse spectrale sont :

- Au niveau de zinc refonte : Pd, Cd, Cu, Fe, Ag, Sn, Tl, Ni ;
- Au niveau de zamak 5 : Al, Mg, Cu, Pd, Cd, Fe, Sn.

I-3- Service des utilités :

Ce service a pour rôle de garantir les besoins de l'unité en eau et d'alimenter les différents ateliers en air industriel et instrumental. Il produit en plus de l'électricité pour diminuer les besoins de l'usine en énergie électrique.

I-3-1- Station de pompage :

Cette station alimente l'usine en eau de mer avec un débit de 1250 m³/h. Après être chlorée, l'eau de mer est aspirée à travers deux grandes conduites ($\phi = 900\text{mm}$) par siphonage vers un puits (deux pompes à vide sont chargées de maintenir le vide dans les deux conduites) il y a trois pompes de reprise qui refoulent l'eau de mer vers un réservoir souterrain.

En traversant les filtres rotatifs, l'eau de mer est aspirée par trois pompes et collectée pour le refoulement vers l'unité.

I-3-2- Station de neutralisation :

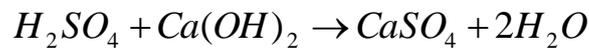
Avant de déverser les effluents acides de l'usine dans la mer, une neutralisation doit être effectuée pour régler leurs *pH* et insolubiliser tous les éléments nocifs.

La plus parts des rejets de l'usine telles que les effluents acides de la déminé, effluents liquide de stationnement d'épuration (grillage) et d'autre sont stockées dans la tête de la neutralisation, ensuite sont envoyées vers trois (03) cuves de traitements équipées par des agitateurs rapides et par un injecteur d'air.

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

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

Le lait de chaux utilisée est préparé par une chaux hydratée superfine 93% ($Ca(OH)_2$) ou de chaux vive CaO) mélanger avec la solution claire ^[14].



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

I-3-3- Station des compresseurs :

Cette station alimente l'usine en air comprimé, elle est serviable pour toute l'unité car tous les instruments sont pneumatiques. Elle produit deux sortes d'air :

- Air industriel (P=7 bars) : pour le nettoyage des chaudières de grillage, il sert aussi pour le refroidissement.
- Air instrumental de régulation (P=5÷6 bars) : pour la commande des vannes, des transmetteurs de débit et de pression.

I-3-4- Centrale thermique :

Cette centrale a remplacé la station de détente. Le grillage de la blende produit une vapeur sous haute pression : 38 bars et une température de 450°C. Cette vapeur est détendue dans une turbine jusqu'à une pression de 07 bars et une température de 250°C, puis elle est envoyée pour l'utilisation dans les différents services. La turbine entraîne un alternateur qui produit de l'électricité.

Une chaudière à vapeur basse pression de 07 bars est installée avec la centrale. Elle fonctionne lorsque le grillage sera en arrêt, elle produit de la vapeur destinée pour tous les services.

I-3-5- Station de Dessalement d'eau de mer :

Le problème d'alimentation en eau brute de processus que la société a rencontré au début de l'an 1990, a fait l'objet de demande d'une unité de dessalement d'eau de mer, implantée en 1994. Le procédé de base de l'unité est la distillation d'eau de mer provenant de la station de pompage, avec une production de $2000 \text{ m}^3/\text{j}$ soit 23 l/s. Cette unité est équipée essentiellement d'un évaporateur, une chaudière de vapeur, un éjecto-compresseur et d'un condenseur distillateur.

Le procédé de base utilisé par l'unité est la distillation sous vide d'eau de mer. Portée à ébullition une partie de l'eau de mer se transforme en vapeur d'eau qui, une fois condensée fournit de l'eau distillée.

L'unité distille l'eau de mer entre 40 et 60°C.

L'unité est constituée principalement par un évaporateur à multiples effets car il est constitué de 04 cellules et dans chaque cellule l'eau est évaporée à une température différente.

Chaque cellule contient un faisceau tubulaire. A l'intérieur du faisceau de la vapeur se condense pour donner de l'eau distillée. A l'extérieur du faisceau de l'eau s'évapore et va se condenser dans le faisceau de la cellule suivante qui est à une température inférieure.

L'unité est également équipée d'un éjecto- compresseur alimenté en vapeur de la chaudière (vapeur motrice).

Il aspire de la vapeur produite par la cellule la plus froide à une température T et la comprime de sorte que le mélange de vapeur à la sortie de l'éjecto- compresseur soit à une température $T + DT$. Ce mélange de vapeur à cette température peut faire fonctionner la cellule la plus chaude (cellule). Le rendement de l'appareil est amélioré car il demande moins de vapeur provenant de la chaudière.

I-4 Procédé d'élaboration du Zinc à ALZINC :

L'unité d'ALZINC opère avec le procédé hydro métallurgique qu'on va décrire par la suite.

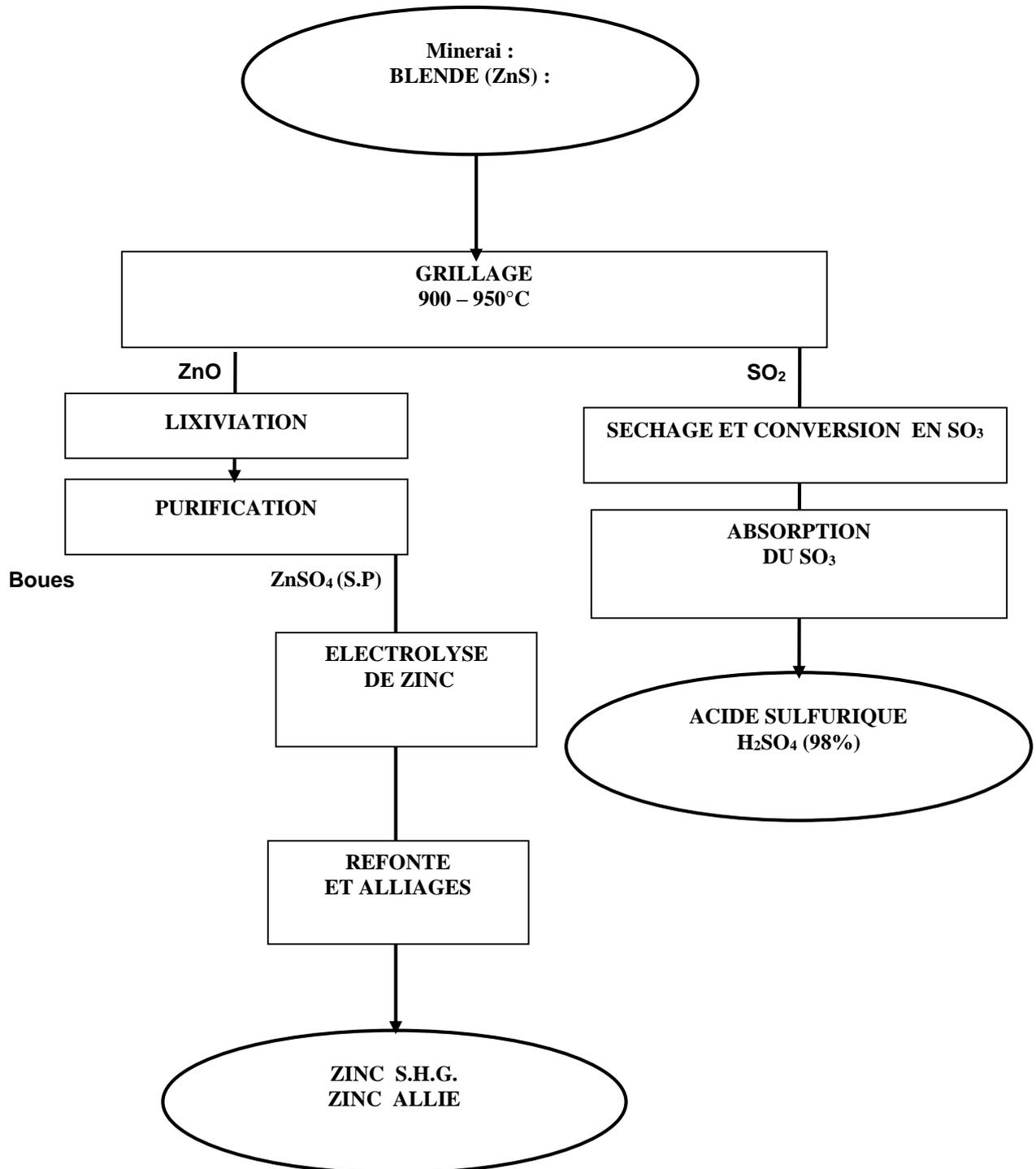


Figure I-4 : schéma de Processus de production –ALZINC[4]

I-4-1 Réception et manutention des minerais

Le concentré de zinc (blende) (ZnS) est acheminé par bateau principalement d'Amérique latine (Pérou).

Bientôt deux autres sources d'approvisionnements seront mise en place. Il s'agit du minerai d'El Abed et d'Oued Amizour.

Les minerais sont déchargés et stockés dans des loges séparées.

Le complexe reçoit annuellement plus de 70000 tonnes de minerais.



Figure I-5 : Réception et manutention du minerai d'ALZINC.

Source : Photo prise

I-4-2 Atelier de Grillage

Pour produire du zinc le complexe d'Alzinc utilise comme matière première du Concentré du Zinc ZnS contenant en moyenne 50% à 55% de zinc, 32% de soufre, 6% de fer, 1% à 2% de plomb, 3% de SiO₂ et une quinzaine d'autres éléments dont les teneurs sont inférieurs à 0,5%. [3]

Les opérations de traitement commencent par un grillage du concentré ayant pour but de transformer le ZnS contenu dans le concentré en oxyde de zinc (ZnO) conformément à la réaction chimique suivante :



Le flux de gaz à la sortie du grillage contient environ 6% de SO_2 . Il passe par une chaudière pour la récupération de chaleur et il est ensuite véhiculé vers d'autres installations en vue de l'épurer et de le refroidir.



Figure I-6 : Atelier de grillage de la blende d'ALZINC.

Source : Photo prise

I-4-3 Atelier de Lixiviation

La calcine est mise en solution dans l'acide sulfurique, cette opération est appelée lixiviation. La réaction donne une solution de sulfate de zinc qui après purification alimentera les halles de l'électrolyse.

La lixiviation Neutre consiste à produire une solution de sulfate de zinc titrant 150 g/l de zinc par litre. Le cadmium, le cuivre et le cobalt sont récupérés lors de la purification.

La lixiviation Acide traite les boues de la lixiviation neutre et récupère le zinc[4].



Figure I-7 : Atelier de lixiviation d'ALZINC.

Source : Photo prise

I-4-4 Atelier de purification

La solution de sulfate de zinc provenant de la lixiviation et encore impure et est purifiée en deux étapes successives.

D'abord a lieu la cémentation du cuivre, ensuite celle du cobalt et de cadmium. Ces éléments sont précipités à l'état métallique par addition de poudre de zinc et l'antimoine.

Une deuxième étape de cémentation permet de garantir la pureté de la solution à électrolyser. Ensuite, les ciments obtenus sont filtrés et traités séparément pour récupérer le

zinc en excès ; le cuivre, le cadmium et le cobalt sont récupérés sous forme de concentré. Le concentré du cuivre (boues noires) est remis en solution et électrolysé.



Figure I-8 : Atelier de purification d'ALZINC.

Source : Photo prise

I-4-5 Atelier d'électrolyse de zinc

L'électrolyse du Zinc est effectuée en milieu Sulfurique contenant Sulfates de Zinc. Les ions Zn^{++} se déposent à la cathode en Aluminium tandis les ions OH^- réagissent à l'anode en Pb argentifère (0.1 %).

La solution est parcourue par un courant électrique, ce qui entraîne le dépôt de zinc sur les deux faces des cathodes et l'oxygène se dégage à l'anode.

L'électrolyse dure quarante-huit heures (48H), les feuilles de zinc sont enlevées manuellement. Cette opération de pelage des cathodes est dite « stripping ».

Le complexe possède deux halles d'électrolyse (halle "Est" et halle "Ouest"), chaque halle est composée de six (06) rangées de vingt-quatre (24) cellules chacune. Dans chaque cellule quarante (40) cathodes et quarante et une (41) anodes. Le zinc issu de l'électrolyse

affiche une pureté supérieure à **99.995%** (**Spécial High Grade ou SHG**). Le zinc électrolytique alimente l'atelier refonte [2].



Figure I-9 : Atelier d'électrolyse de zinc d'ALZINC.

Source : Photo prise

I-4-6 Les ateliers de refonte :

Le service refonte constitue l'étape finale de la chaîne de production du zinc métallique. Il est constitué des ateliers suivants :

- Atelier refonte zinc.
- Atelier alliages de zinc.

- Atelier poudre de zinc.
- Atelier broyage des crasses.

Le zinc provenant du service d'électrolyse est transféré au milieu de stockage aux planches de chargement après avoir été pesé. Il sera séché pour une durée d'une heure environ pour éliminer l'humidité [4].

I-4-6-1 Atelier refonte de zinc :

Le zinc est chargé dans deux colonnes de charges en parallèle qui sont en contact direct avec deux fours à induction qui fonctionnent à une température de 450 à 500°C et leur capacité est de 40 tonnes chacun. Une fois le zinc est en fusion, on procède à l'opération de collage à l'aide d'une pompe à zinc à air comprimé. La chaîne lingotière, constituée de 160 lingotière, transporte le zinc mise en moules qui sera refroidit par le biais d'un transporteur de refroidissement. Une machine empileuse automatique accueille le zinc qui sera rangé sous forme de piles de 40 lingots de 25 Kg. Pour être pesé à l'aide d'une balance électrique, en suite il sera stocké dans des lots pour procéder à l'opération de cerclage. En outre, il faut noter aussi qu'il existe une batterie de deux moules d'une tonne et deux autres de deux tonnes qui fonctionne suivant la commande .

I-4-6-2 Atelier de poudre de zinc :

Suivant les besoins, on charge le four de fusion à induction qui est en contact avec un four de maintien et trois creusets à résistance électrique. Le zinc en fusion coule par gravité pour être pulvérisé à l'intérieur d'une chambre. Le zinc pulvérisé est aspiré dans des compartiments munis des filtres spéciaux ou on applique un système de battage pour récupérer les poussières de poudre de zinc (extra fines). Cet atelier est constitué aussi de quatre trémies de stockage comprenant un crible giratoire pour avoir de différentes granulométries de poudre de zinc

I-4-6-3 Atelier alliages de zinc :

est constitué de [4] :

- Un four de maintien de zinc liquide : 450 à 470°C avec une capacité de 20 tonnes.
- Un four d'élaboration : 460 à 510°C avec une capacité de 4.6 tonne.
- Un four de refonte aluminium : 740 à 760°C avec une capacité d'une tonne.
- Un four pompe : 460 à 500°C avec une capacité de 4.7 tonnes.

- Une chaîne lingotière et une autre élévatrice.
- Une batterie à entretoise de 12 palettes.
- Un four tournant à gaz pour la récupération des écumes à 5 tonnes de capacité et d'une batterie de moules (coulée manuelle).
- Une balance de pesée.

Dans cet atelier, on s'intéresse à préparer un alliage de zinc de bonne qualité constitué de: zinc, de cuivre, de magnésium et d'aluminium.

I-4-6-4 Atelier broyage des crasses :

Cet atelier reçoit les crasses de sortie de four refonde de zinc. Il est constitué d'une installation comprenant un broyeur à boulets et d'un mécanisme avec filtres et aspiration pour récupération des poussières qui seront transférées vers le service du grillage et du zinc broyé qui sera recyclé au four de fonte.



Figure I-10 : Atelier de fonte et stockage du zinc en lingot d'ALZINC.

Source : Photo prise

Conclusion :

La société ALZINC est soumise aux directives internationales de plus en plus drastiques en matière de prévention des risques de réduction de la pollution et de traitement des déchets. La double préoccupation de ALZINC est de :

- Proposer des produits à haute qualité élaborés dans des meilleures conditions de respect de l'environnement.
- Pour le second volet, la société a mis en œuvre un plan d'économie des ressources en énergie et développer ses capacités de recyclage des ressources pour éviter le gaspillage et réduire les déchets.

CHAPITRE II



TRAITEMENT PRELIMINAIRE ET PROPRIETES DU ZINC

Introduction :

Le zinc par ses caractéristiques physiques, chimiques, mécaniques et biologiques est associé à de nombreuses applications industrielles en particulier dans la protection contre la corrosion du fer (galvanisation et protection cathodique), industries chimiques, informatiques. À l'état naturel, comme tout minerai où le zinc se trouve combiné à d'autres éléments ou groupe d'élément comme le soufre, l'oxygène, les carbonates, les silicates...etc.

II-1- Historique :

Longtemps avant la découverte du zinc en tant que métal, des minerais de zinc étaient déjà utilisés pour fabriquer le laiton, alliage de cuivre et de zinc, et des sels de zinc, à des fins médicales. On a retrouvé des objets en laiton en provenance de Babylonie et d'Assyrie et remontant au 3^e millénaire av. J.-C., de même qu'en provenance de Palestine et remontant à l'époque allant de 1400 à 1000 av. J.-C.

La première adjonction de zinc au cuivre, pour fabriquer un bijou retrouvé à Rhodes, date d'environ 500 ans av. J.-C. Même si le zinc a depuis lors été utilisé pour la fabrication du laiton, par exemple, beaucoup de siècles se sont écoulés avant qu'il ne puisse être identifié comme métal. Le mot « Zinc » n'est apparu qu'au XVII^e siècle, au moment de la redécouverte du matériau.

Etant donné que le zinc se trouvant dans la nature se présente exclusivement sous la forme de composés, sa fabrication s'effectue d'abord à partir du carbonate de zinc, un sel de zinc. Le zinc convenait en particulier pour les alliages avec d'autres métaux et c'est la raison pour laquelle il a d'abord été utilisé en tant que composant de pièces de monnaie. Les minerais de zinc sont certes utilisés depuis l'âge du bronze, mais ce n'est que beaucoup plus tard qu'on a constaté que le zinc était un élément, c'est-à-dire une matière de base ne pouvant pas être soumise à une décomposition plus poussée. Jusqu'à la fin du XVIII^e siècle, le zinc était importé d'Inde et était considéré comme étant très cher.

Autrefois, il était fabriqué et utilisé en Inde et en Chine

Le vénitien Marco Polo (1254-1324) fait état de la fabrication d'oxyde de zinc en Perse. Les Perses utilisaient jadis une solution de vitriol de zinc ($ZnSO_4 \times 7H_2O$) pour traiter les

irritations des yeux. Le sulfate de zinc (ZnSO_4) est aujourd'hui encore utilisé en médecine comme astringent et antiseptique.

En 1374, le zinc a été reconnu par les Hindous comme étant un nouveau métal, le huitième de l'époque. Il existait, à l'époque déjà, une production et un commerce limités de zinc [5].

II-2- Traitements préliminaires et enrichissement du minerai de zinc :

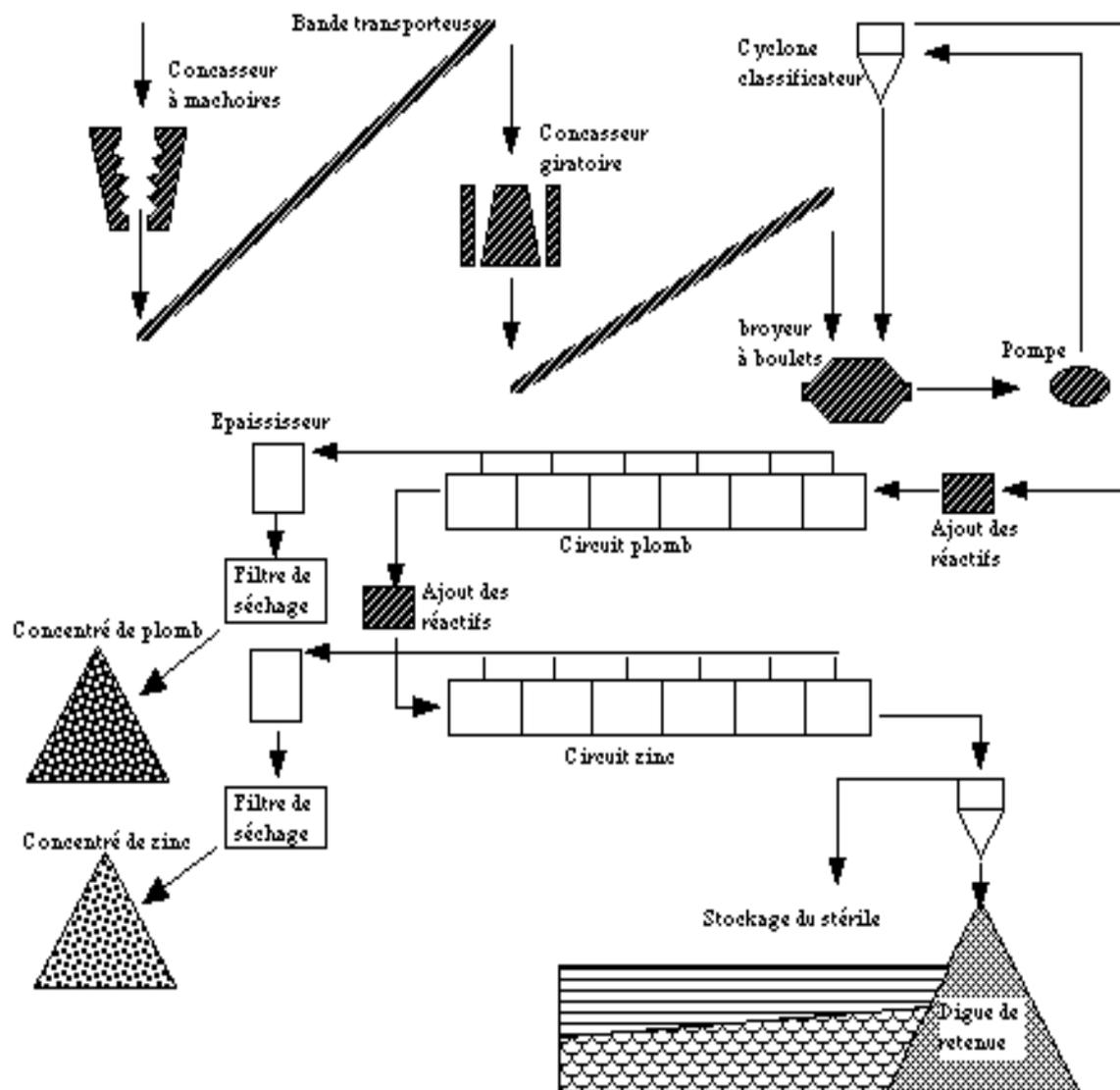
Après extraction du minerai, celui-ci subit un traitement physique consistant à éliminer une grande partie de la gangue. Dans le cas des minerais sulfurés, une flottation est généralement effectuée. La flottation consiste à séparer d'une part les parties valorisables d'un minerai et d'autre part la gangue,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

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

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

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

Après flottation les concentrés contiennent de 40 à 60 % de Zn sous forme ZnS . Lors de la flottation le zinc n'est pas transformé chimiquement, il reste sous forme de sulfure de zinc [6].



FigureII-1 : Schéma de principe d'un circuit de flottation différentielle [6].

II-3- Propriétés du zinc :

Le zinc est un métal blanc, légèrement bleuâtre et brillant, à texture hexagonale, et à cassure cristalline lamellaire. Il est cassant à la température ordinaire [6].

Ses principales caractéristiques sont les suivantes:

- le numéro atomique $Z=30$;
- configuration électronique de l'état fondamental est:
 $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}$;
- masse atomique moyenne ressort à 65.38 g/mol ;

- Il est assez dense: densité 7.133 (masse volumique 7133 kg/m³);
- Les température de fusion et d'ébullition du zinc sont remarquablement basse pour un métal: point de fusion...419.5°C (692.7 K) et le point d'ébullition...907°C (1180K).
- Le zinc métallique se cristallise dans le système hexagonal compact ;
- Le zinc a des isotopes de ⁶⁰Zn a ⁷³Zn. mais, il présente cinq isotopes stables: ⁶⁴Zn (48.9%), ⁶⁶Zn (27.8%), ⁶⁷Zn (4.1%), ⁶⁸Zn (18.6%), ⁷⁰Zn (0.5%).
- Voici quelques autres propriétés du zinc:
- Son rayon atomique est de 1.35°A;
- Son rayon ionique est de 0.83°A;
- Sa conductibilité thermique est : 113 w/mK.

Il se présente à l'état naturel de composés sulfureux (blendes) ou oxydes (calamines). Son exploitation industrielle a commencé en Angleterre en 1740 Les principaux pays producteurs de minerai sont, par ordre décroissant : le Canada, la Chine, le Pérou, les États-Unis, l'ex-U.R.S.S., le Mexique, l'Irlande, l'Espagne et la Suède. La métallurgie du zinc repose sur deux groupes de procédés [7].:

L'extraction par voie sèche, appelée plus souvent voie thermique, dans laquelle l'oxyde de zinc est réduit en présence de carbone à haute température ; L'extraction par voie humide, ou procédé électrolytique, dans laquelle l'oxyde de zinc est mis en solution dans l'acide sulfurique dilué, et le zinc extrait par électrolyse.

Zinc non allié : Z9 (Z+lchiffre de 5à9) Z=Zinc

5= pur à 98%; 6=pur à 98.5%; 7=pur à 99.5%; 8=pur à 99.95%; 9=pur à 99.995% Alliages de zinc : Z-A4G (Z=zinc ; - A=alu 4%; G magnésium)

Les caractéristiques mécaniques dépendent fortement de la composition du zinc et des conditions de laminage. Par exemple, un zinc pur titrant 99,99 laminé a une résistance mécanique R égale à 1 IMPa, tandis qu'un zinc laminé contenant de faibles quantités de cuivre et de titane donne R=16,5MPa.

À la température ordinaire et en atmosphère sèche, l'oxygène ne semble pas attaquer le zinc. En fait, il se forme rapidement une très mince pellicule (Comme l'aluminium). La vitesse d'oxydation du zinc commence à devenir sensible pour une température de 225°C.

Le zinc en poudre s'oxyde plus rapidement, humide, il peut s'enflammer spontanément, alors que, sec, il est sans danger.

Dans l'air humide, le zinc réagit plus facilement. Il se couvre généralement d'une couche de carbonate basique qui, dans les conditions atmosphériques normales, le protège d'une oxydation ultérieure.

La composition de la couche dépend du milieu environnant. Elle contient des oxychlorures dans le cas d'atmosphère marine, ou des sulfates et sulfites basiques dans le cas des atmosphères urbaines et industrielles. La vitesse d'oxydation dépend de la nature de l'atmosphère et de la présence de produits pouvant attaquer et solubiliser la couche e protection. Par exemple, en atmosphère rurale, la vitesse de corrosion du zinc est d'environ 1 micromètre par an ; en atmosphère urbaine parisienne, elle est de 4 micromètres par an ; dans le cas d'atmosphère polluée par des gaz industriels, elle peut atteindre 10 micromètres par an.

L'eau, et en particulier l'eau pure dégazée, attaque normalement le zinc avec formation d'oxyde ou d'hydroxyde. Cette attaque n'est pas négligeable, car les produits de corrosion ne constituent pas une couche homogène et protectrice. L'acide chromique pur provoque la formation d'un film de chromate ; cette propriété est utilisée comme moyen de protection temporaire du zinc ou de revêtements en zinc. En présence d'ions sulfates, l'acide chromique attaque le zinc en lui donnant une surface polie et brillante. L'acide phosphorique, dans certaines conditions, forme une couche d'orthophosphate cristallisé qui protège le métal et peut servir de base d'accrochage pour les peintures.

Le zinc fait aussi parti des éléments nécessaires à la vie en quantité réduite mais non nulle. L'organisme renferme presque autant de zinc que de fer, localisé dans les cellules. Les yeux, en particulier, en contiennent une très grande quantité : Il entre en particulier dans la composition de nombreuses enzymes indispensables au métabolisme humain. Le zinc biologique est fourni par alimentation, mais peut être médicalement prescrit en cas de carence. La quantité nécessaire à un être humain en bonne santé est de 0.3 mg de zinc par jour et par kilogramme de l'individu sa déficience entraîne le nanisme, phénomène de vieillissement...

II-4- Utilisations du métal

Les applications du zinc métal se divisent en quatre groupes principaux : protection des aciers, fonderie, obtention d'alliages cuivreux et usages du zinc laminé [8].

II-4-1- Zinc lamine :

Techniques de laminage :

Le zinc est laminé dans les épaisseurs les plus diverses. Le système connu sous le nom de Jauge Internationale prévoit 26 épaisseurs désignées par les numéros de 1 à 26 [6].

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

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

II-4-2- Laitons :

Le laiton est un alliage à base de cuivre (teneur de 60 à 70%) .

Les laitonniers sont d'importants consommateurs de zinc, qui, dans la période actuelle, absorbent 14% des ventes de zinc vierge. Selon la qualité et l'emploi des laitons à obtenir, ces industriels utilisent, pour préparer leurs alliages, avant de les transformer en demi-produits, soit du zinc fin, soit du thermique à 98.50% .

II-4-3- PROTECTION ANTICORROSION DES ACIERS

L'utilisation du zinc dans la protection contre la corrosion des aciers est fondée sur deux de ses propriétés

la pile zinc/fer fonctionne avec dissolution du zinc et, dans ces conditions, un revêtement même discontinu de zinc sera protecteur le zinc se corrode à l'atmosphère ou dans des milieux dont le pH est compris entre 5,5 et 13, avec formation d'un film protecteur, ce film limite la vitesse d'attaque du zinc et permet de rendre économique la protection du fer. Différents procédés de protection par le zinc existent [8] :

a - La galvanisation à chaud

Consiste à recouvrir l'acier par immersion dans un bain de zinc fondu. La surface de l'acier, convenablement préparée (décapage, fluxage, séchage), est attaquée par le zinc avec formation de composés intermétalliques zinc-fer. Lorsqu'on retire la pièce du bain, le zinc fondu retenu par capillarité par la couche zinc-fer se solidifie à l'air et constitue une couche externe de zinc pur. Il existe aussi un procédé en continu (Sendzimir). En plein développement, la galvanisation est vraisemblablement le meilleur système de protection de l'acier contre la corrosion atmosphérique.

b - La métallisation au pistolet

(Procédé Schoop ou Schori) consiste à déposer une couche de zinc sur une surface d'acier convenablement préparée (sablage ou grenailage), en projetant du zinc fondu à l'aide d'un pistolet spécial. Le zinc utilisé peut être sous forme de fil ou de poudre.

c - zingage électrolytique

On dépose une couche de zinc par électrolyse d'un sel de zinc en solution. Ce procédé laisse une couche de métal pur dont l'épaisseur dépasse rarement 25 micromètres. Il convient bien aux revêtements complémentaires, par peinture ou plastification.

d - La shérardisation

S'effectue par diffusion à chaud de poudre de zinc à la surface d'une pièce d'acier. Le revêtement est constitué uniquement de composés zinc-fer. Ce procédé est surtout utilisé pour de petites pièces (boulons, raccords, etc.). Peut être utilisé comme décoration.

e - La matoplastie

Consiste à traiter des pièces diverses de mécanique ou quincaillerie, boulonnerie, visserie, colliers, crochets, etc., placées dans un tonneau rotatif en présence de poudre de zinc, de billes de verre et d'un «promoteur» chimique pour faciliter l'accrochage du zinc par action mécanique.

f - Peintures antirouille

Le zinc en poudre très fine peut être utilisé comme pigment dans les peintures antirouille, dites «peintures riches en zinc ». Le film sec obtenu doit contenir au moins 80% de zinc (peintures à base de silicates) ou 88% de zinc (peintures à base de liants organiques). Ces peintures sont utilisées pour la protection des gros ouvrages en acier (charpentes, ponts, coques de navires, etc.).

g - La protection cathodique

Est utilisée pour les coques de navire ou les conduites enterrées (pipeline, etc.). (Pose d'une cathode qui se corrode à la place de l'acier).

II-4-4- Bâtiment :

Le zinc laminé est utilisé pour la couverture (toiture) dans le bâtiment du fait de sa bonne résistance à la corrosion. Il est aussi employé pour construire des accessoires d'évacuation des eaux pluviales et les gouttières [6].

II-4-5- Construction en charpentes :

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

II-4-6- Construction automobile :

Ce secteur représente 40% environ du marché des pièces galvanisées. Aujourd'hui, environ neuf voitures sur dix circulant sur le continent nord-américain contiennent une ou

plusieurs pièces galvanisées, ce qui représente une moyenne de 15 kg de zinc par véhicule. De par leurs caractéristiques intrinsèques, les batteries en zinc sont plus performantes que les autres systèmes actuels. Ce qui aurait notamment une influence sur le secteur des voitures électriques [6].

II-4-7- Agriculture

Il est aussi utilisé en agriculture, comme apport d'oligo-élément, essentiellement en zone de sols fortement calcaires.

La culture la plus sensible à la carence ou insuffisance en zinc est probablement le maïs.

Des symptômes d'insuffisance apparaissent aussi sur la plupart des arbres fruitiers, plus rarement sur la vigne. Les légumes sont moins sensibles, hormis les asperges, les aubergines, les oignons et les pommes de terre.

Les apports, préventifs ou curatifs, se font sur le sol – et il faut alors veiller à la durée de la disponibilité pour les plantes – ou par pulvérisation foliaire.

Pour exemple, les besoins annuels pour le maïs se situent autour de 300 à 500 grammes de zinc par hectare [9].

II-4-8- LES ALLIAGES DE ZINC

Les alliages de zinc sont surtout employés en fonderie sous pression.

Les principaux sont [9]:

Les zamaks (Z-A4G Zamak 3; Z-A4U1G Zamak 5), Ces alliages sont caractérisés par un point de fusion relativement bas (385 C), une coulabilité excellente et une agressivité faible vis-à-vis de l'acier, ce qui permet d'obtenir de 200000 à 400000 pièces avec le même moule. Leurs propriétés mécaniques sont excellentes et permettent une multitude d'applications. Ces alliages se prêtent particulièrement aux traitements de surface par galvanoplastie.

Les kayems (Z-A4U3G; Z-A4U3G2) qui ont une résistance à l'usure beaucoup plus grande (Utilisés dans la réalisation par fonderie d'outillages complexes de presses, matrices, poinçons ou moules pour matières plastiques).

Les ILZRO (Z-A12U1G) excellente coulabilité, insensibles à la vitesse de refroidissement ce qui permet de les mouler en sable. (Pièces prototype, petites séries).

Alzen 305 : 35% d'aluminium, 2.5% à 5% de cuivre utilisés dans des organes de frottement. (Leur structure permet de retenir un film d'huile en surface).

Le zinc entre pour 10 à 40% dans la composition des laitons, des maillechorts (Cuivre, Zinc, Nickel imitant l'argent) et de certains alliages d'aluminium (Zical).

Le zinc laminé est utilisé pour la couverture (toits, gouttières) et la fabrication d'accessoires pour le bâtiment. Cet emploi est fondé sur deux propriétés : la facilité de travail du zinc laminé (formage, pliage, soudure) et sa très bonne résistance à la corrosion atmosphérique (toitures).

II-4-9- TRAITEMENTS THERMIQUES

Pas de durcissement par trempe.

Seul un traitement thermique de stabilisation peut être pratiqué afin de libérer des tensions internes. (Chauffage à environ 100°C, maintient isotherme, refroidissement à l'air libre).

II-4-10- AUTRES APPLICATIONS :

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

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

Oxyde de zinc : de couleur blanche, généralement prépare par oxydation des produits de récupération et de déchets de zinc, après vaporisation de zinc. Il entre dans la fabrication des caoutchoucs et pneumatiques car il accélère la vulcanisation (c'est une réaction chimique favorisant la formation de ponts moléculaires entre macromolécules de caoutchouc, contribuant

à la rigidité des structures), et améliore la résistance à l'usure de caoutchouc, il est aussi utilisé dans la fabrication des peintures, en agriculture et l'alimentation animal (oligo-élément), en pharmacie (élément cicatrisant), les parafoudres moyenne tension du réseau électrique [6].

II-5- DOMAINE MEDICALE :

Bien que son utilisation soit recommandée depuis les années 60, c'est seulement ces dernières années que de nombreuses propriétés essentielles lui ont été recommandées. Alors que les études médicales recommandent des apports accrus en zinc, nos techniques modernes de culture en appauvrissent les sols. Notre corps en contient environ 2 grammes, soit la moitié de ce qu'il contient en fer. Il est d'autant mieux absorbé par l'estomac qu'il provient de nourriture animale ou s'il est lié à des protéines, mais son assimilation plafonne en général à 30%. Le zinc est stocké dans l'organisme au niveau de la prostate, du sperme, de la rétine, de la rate, des poumons, du cœur, du cerveau, des surrénales, de la peau, des cheveux, des ongles et des dents. Les excès sont éliminés dans les selles, les urines et la sueur.

Les actions du zinc

Le zinc est un minéral indispensable à l'organisme, en particulier parce qu'il entre dans la composition de nombreuses enzymes. Il participe à l'élimination de l'alcool dans le foie, il régule le niveau de la vitamine A présent dans l'organisme et aide à la formation du collagène et à la fixation du phosphore dans les os. Il est également important pour le système osseux, les dents, ainsi que les organes reproducteurs masculins. En effet le zinc est à la source des hormones sexuelles : pas de zinc, pas de synthèse hormonale.

Il favorise la digestion des protéines et participe à la synthèse des acides nucléiques, il a également quelques propriétés antioxydantes puisqu'il est l'un des composants de la superoxyde dismutase (SOD). Certaines études montrent qu'il a un effet sur le système immunitaire, sur le fonctionnement du cerveau, sur l'activité de l'insuline, ainsi que quelques propriétés anti-inflammatoires.

Ses utilisations sont nombreuses, tout comme ses propriétés, il est souvent utilisé pour favoriser la cicatrisation et limiter les risques de complications infectieuses après une opération. Il est utile pour lutter contre certains problèmes de la peau comme l'acné, les dermatoses, ainsi que les furoncles. Le zinc est également employé en cas d'ulcère à l'estomac, de psoriasis, de rhume, d'herpès, de grippe et d'allergie [10].

Effets du zinc sur la santé

Le zinc est une substance très commune qui est présente naturellement. Beaucoup d'aliments contiennent du zinc. L'eau potable contient aussi une certaine quantité de zinc, qui peut être plus élevée lorsque l'eau est stockée dans des réservoirs en métal. Le niveau de zinc dans l'eau peut atteindre des niveaux qui peuvent causer des problèmes de santé à cause des rejets industriels et des lieux de déchets toxiques.

Le zinc est un élément qui est essentiel pour la santé de l'homme. Lorsqu'on absorbe trop peu de zinc on peut alors avoir une perte de l'appétit, une diminution des sensations de goût et d'odeur, les blessures cicatrisent lentement et on peut avoir des plaies. Les carences en zinc peuvent aussi provoquer des problèmes lors des naissances.

Bien que l'homme puisse proportionnellement gérer des quantités importantes de zinc, trop de zinc peut tout de même provoquer des problèmes de santé importants, comme des crampes d'estomac ; des irritations de la peau, des vomissements, des nausées, de l'anémie. De très hauts niveaux de zinc peut endommager le pancréas et perturber le métabolisme des protéines et provoquer de l'artérioclose. Une exposition intensive au chlorure de zinc peut provoquer des désordres respiratoires.

Sur le lieu de travail la contamination au zinc peut mener à un état comparable à la grippe, que l'on appelle la fièvre du fondeur. Cet état disparaît après deux jours.

Le zinc peut être un danger pour les enfants à naître et les nouveau-nés. Quand la mère a absorbé des concentrations importantes de zinc, les enfants peuvent y être exposés par le sang ou la consommation de lait.

II-6- IMPACT SUR L'ENVIRONNEMENT

Le zinc est présent naturellement dans l'air, l'eau et le sol mais les concentrations en zinc de façon non naturelle du fait du rejet de zinc par les activités humaines. La plupart du zinc est rejeté par les activités industrielles, telles que l'exploitation minière la combustion du charbon et des déchets et l'industrie de l'acier.

La production mondiale de zinc ne cesse d'augmenter, ce qui basiquement signifie que de plus en plus de zinc se retrouve dans l'environnement.

L'eau est polluée en zinc du fait de la présence de grandes quantités dans les eaux usées des usines industrielles. Ces eaux usées ne sont pas traitées de façon satisfaisante. L'une des conséquences est que les fleuves déposent des boues polluées en zinc sur leurs rives. Le zinc peut aussi augmenter l'acidité de l'eau.

Certains poissons peuvent accumuler le zinc dans leur organisme lorsqu'ils vivent dans des eaux contaminées en zinc.

D'importantes quantités de zinc peuvent être trouvées dans le sol. Quand le sol des terres agricoles est polluées par du zinc, les animaux absorbent des concentrations mauvaises pour leur santé. Le zinc soluble dans l'eau qui se trouve dans le sol peut contaminer les eaux souterraines.

Le zinc n'est pas seulement une menace pour le bétail, mais aussi pour les plantes. du fait de l'accumulation de zinc dans le sol, les plantes absorbent souvent des quantités de zinc que leur système ne peut pas gérer.

Sur un sol riche en zinc seul un nombre limité de plantes a des chance de survivre. C'est pourquoi il n'y a pas beaucoup de diversité des plantes près des usines manipulant du zinc. Du fait de ces effets sur les plantes le zinc est une sérieuse menace pour la production des terres agricoles. Malgré ça les engrais contenant du zinc sont toujours utilisés.

Enfin le zinc peut interrompre l'activité du sol, car il a une influence négative sur l'activité des micro-organismes et les vers de terre. La décomposition de la matière organique peut être sérieusement ralentie de ce fait [10].

Conclusion :

Le zinc occupe en tonnage, une importante place.

Actuellement ses réserves mondiales se situent aux alentours de 300 millions tonnes pour une coupure économique à 0,5% de zinc. Les utilisations tiennent compte des propriétés fonctionnelles de ce métal : résistance thermique, résistance à la corrosion, ductilité, aptitude à recevoir des revêtements divers, aptitude au soudage et au brassage.

L'enrichissement des minerais par voie physique et physico-chimique, ou minéralurgie, concerne 60% du zinc primaire. Dans la plupart des cas cet enrichissement est réalisé par flottation et le concentré obtenu est traité par hydrométallurgie ou pyrométallurgie.

CHAPITRE III



HYDROMETALLURGIE DU ZINC

Introduction:

A ALZINC, le zinc cathode est obtenu par extraction par le procédé électrolytique suivant les étapes suivantes:

- La mise en solution de la blende par lixiviation ;
- La purification à chaud et à froid ;
- L'électrolyse.

III-1- La matière première et son stockage :

Pour l'obtention de zinc électrolytique chez ALZINC, la matière première utilisée est un concentré de zinc, obtenu par un procédé d'enrichissement par flottaison du minerai le plus amplement utilisé dans la production de zinc, à savoir, le ZnS, plus connu sous le nom de blende.

La composition chimique admissible approximative de ce concentré pour son traitement [2]

Zn	52 – 55%
S	31 – 33%
Fe	7 – 9%
Cu	0,01 – 0,5%

Pb à ALZINC est la suivante 0,1 – 2%

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

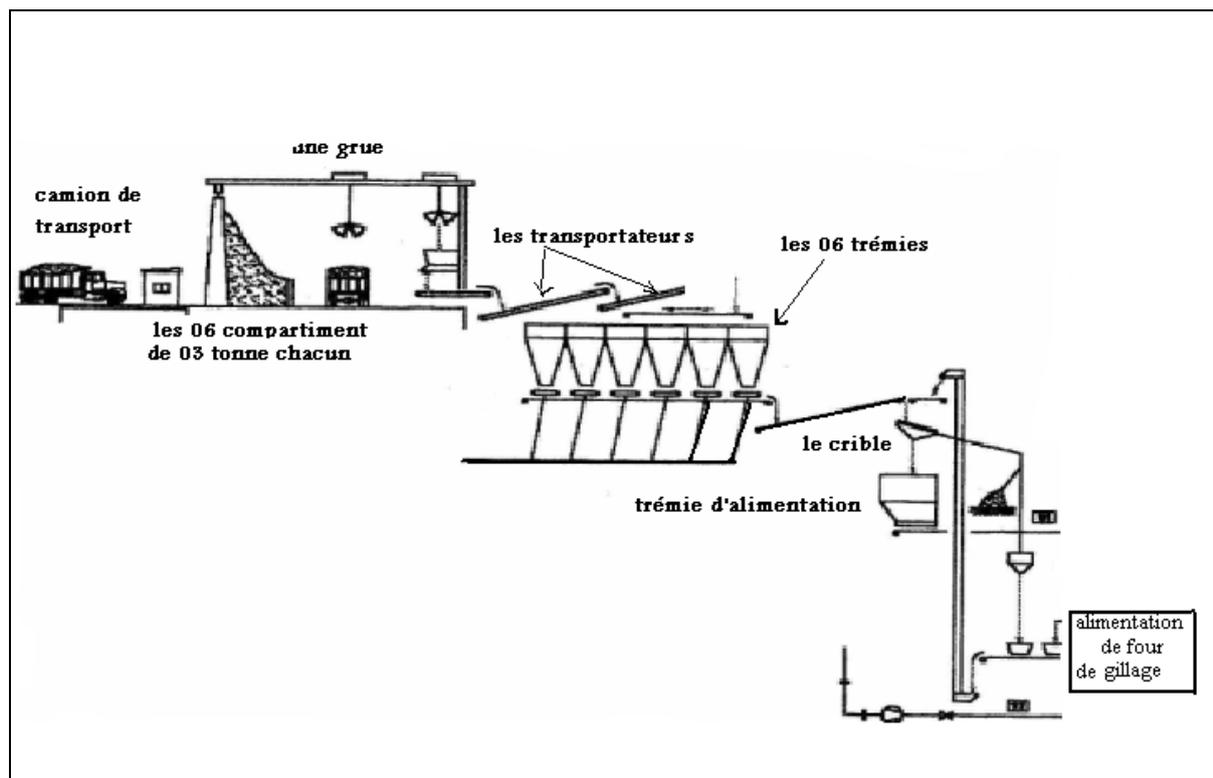
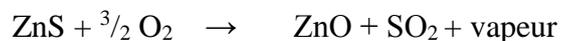


Figure III-1 : Transport et stockage de la matière première [1]

III-2-Grillage :

ALZINC dispose d'une installation de grillage, qui est entrée en service en 1975, avec une capacité de traitement de 300 tonnes/jour de minerais.

Le grillage est le premier traitement auquel est soumis le minerai (ZnS) pour obtenir la calcine (ZnO), afin de pouvoir la lixivier plus tard et alimenter les cuves électrolytiques avec du sulfate de zinc. Il est réalisé par chauffage, à 900 – 950°C et en présence d'air selon la réaction exothermique suivante :



Avec une chaleur $\Delta H = -445 \text{ KJ/mole de ZnS}$.

Le grillage à l'unité d'ALZINC est effectué en lit fluidisé dans un four de forme cylindrique évasé vers le haut, il a une grille de 46 m² et trois serpentins pour réfrigérer le lit fluidisé. Il s'y trouve en outre trois brûleurs et 6 lances de gasoil pour chauffer lorsqu'il y a un arrêt.

• **Circuit de minerai :**

La blende est alors soutirée de la trémie d'alimentation au moyen d'un extracteur à bande et chargée dans le four au moyen d'une sole tournante assurant la régularité de l'alimentation et d'une machine chargeuse garantissant la répartition du concentré dans le four.

Le gaz produit pendant le grillage à mort de la blende ne peut pas être libéré dans l'atmosphère, et c'est une condition requise essentielle qu'il soit récupéré dans l'installation de production d'acide sulfurique. Dans cette partie de l'installation de grillage, outre la combustion de la blende, on doit récupérer la calcine qui sort avec les gaz de grillage. Pour ce faire, il y a, à la sortie du four, une chaudière de récupération thermique, ensuite deux cyclones pour terminer ce procédé de récupération de la blende grillée, avec deux électrofiltres secs. Toute la calcine récupérée, après son traitement pour approprier sa granulométrie et sa température, est conduite à deux silos pour son utilisation postérieure en lixiviation.

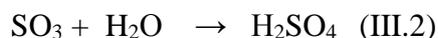
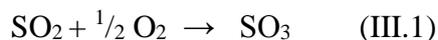
Pour obtenir une bonne désulfuration de minerai, on doit maintenir la température à l'intérieure de four de grillage à 900 – 950°C. L'air nécessaire pour garantir l'oxydation du ZnS et maintenir le lit dans de bonnes conditions de fluidité est fourni par une soufflante dénommée soufflante du four. [10]

Mais dû à la grande quantité d'éléments chimiques présents dans la matière première qui est introduite dans le four, des réactions parasites sont susceptibles de se produire, principalement, la formation de sulfate selon des réactions qui ont lieu de 500 à 600°C, le sulfate formé étant décomposé vers 900°C, les réactions qui se produisent sont très complexes; les principales sont représentées comme suit:

Zinc	$2ZnS+3O_2 \rightarrow 2ZnO+2SO_2$
Fer	$7FeS_2+6O_2 \rightarrow Fe_7S_8+6O_2$ $Fe_7S_8+O_2 \rightarrow 7FeS+SO_2$ $3FeS+SO_2 \rightarrow Fe_3O_4+3SO_2$ $4Fe_3O_4+O_2 \rightarrow 6Fe_2O_3$
Autres	$2PbS+3O_2 \rightarrow 2PbO+2SO_2$ $Cu_2S+2O_2 \rightarrow 2CuO+SO_2$ $4As_2S_3+17O_2 \rightarrow 6As_2O_3+8SO_2$ $4Sb_2S_3+17O_2 \rightarrow Sb_2O_3+8SO_2$ $F_2Ca+SO_3+H_2O \rightarrow SO_4Ca+(FH)_2$

Le grillé (ZnO) doit remplir des exigences strictes pour qu'il puisse être lixivié postérieurement. Ces exigences requises sont: ne pas contenir plus de 0,3% de soufre sous forme de sulfure et 1,8% de soufre sous forme de sulfate, ainsi d'éviter dans la mesure du possible la formation de ferrite de Zn ($ZnOFe_2O_3$) en contrôlant et en maintenant les températures pendant le grillage dans les valeurs optimales. Le temps de séjour des particules de blende qui entrent dans le four est relativement long, ce qui garantit l'obtention d'un produit calciné avec une faible teneur en soufre sous la forme de sulfures et sulfates.

L'opération de grillage comporte également la libération d'une quantité non négligée de gaz SO_2 qui nécessite un traitement adéquat avant sa libération dans l'atmosphère. Il sera utilisé pour la fabrication de l'acide sulfurique suivant un autre procédé en parallèle avec l'extraction du zinc. La production moyenne d'acide sulfurique est de 270 tonnes/jour. Pour que le traitement des gaz de grillage soit économique, il sera nécessaire de maintenir la concentration de SO_2 autour de 9-10%. Après épuration, les gaz sulfureux du grillage sont envoyés aux systèmes de contact pour transformer l'anhydride sulfureux SO_2 en acide sulfurique concentré (98°/°) selon les réactions suivantes [11] :



III-3 Procédé par double lixiviation :

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

III-3-1 Paramètres

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

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

III-3-2 Procédé de la double lixiviation

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

L'Opération s'effectue en continu et comporte trois étapes :

- Mise en solution préliminaire
- Lixiviation neutre
- Lixiviation acide.

III-3-2-1- Mise en solution préliminaire :

Le minerai grillé en provenance du four de grillage après stockage dans 02 silos de 2000t chacun, est envoyé à l'aide de vis extractrices dans l'une des deux cuves de pulpage où le grillé (ZnO) est partiellement attaqué par la solution provenant de la cuve de mélange où il y a addition simultanée de solution de mélange et de minerai grillé. Le tout est fortement mélangé à l'aide d'un agitateur pour éviter un dépôt de solides et permettre une meilleure homogénéité.

Le but est de former à l'aide de l'acide de tête et de l'oxyde de zinc une pulpe dont la mise en solution sera réalisée à la lixiviation neutre. Une concentration importante en cuivre en solution attaquera, les agitateurs, les pompes, les hydro cyclones, les boulets et même l'intérieur des broyeurs. A la sortie de la cuve de pulpage, le pH est de 5, 2 à 5, 4 et nous avons [12] :

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

III-3-2-1-1 Solution cuve de mélange :

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

L'addition de retour- cellules dans la cuve de mélange constitue la première phase du fonctionnement. Ce dernier permet la mise en solution progressive des silicates de zinc solubles et la précipitation de la silice.

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

III-3-2-1-2 Acide de tête (cuve de préparation) :

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

III-3-2-1-3 Cuve de manganèse :

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



III-3-2-1-4 Broyeur :

Les refus des tamis et des hydrocyclones passent dans un broyeur .C'est un tambour avec revêtement intérieur en acier contenant environ 11 t de boulet de Fer de différents diamètres (\emptyset) (\emptyset 40,50 et 60 mm). La présence du cuivre est néfaste car ce dernier attaque non seulement les boulets en fer, mais risque de s'infiltrer et attaquer le blindage du tambour.

Il est nécessaire dans ce cas de faire régulièrement l'analyse du Cu et de déterminer le filtrat de la solution sortie broyeur [2].

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

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

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

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

(La consommation est fonction de la teneur en cuivre)

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

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

(eau brute : 0,7m³ /h palier). La sortie du broyeur est déversée dans le chéneau alimentant les cuves de pulpage. [12]

III-3-2-1-4 Hydrocyclone :

La solution sortie cuve de Pulpage est envoyée à l'aide d'une pompe vers un hydrocyclone où s'effectue une première séparation (solide - liquide).

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

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

A un très faible débit, on risque de boucher la sortie inférieure et par conséquent renvoyer toutes les grosses particules dans les cuves de la lixiviation neutre. Dans ce dernier cas, on aura une lixiviation imparfaite, donc une perte en zinc, sous forme d'oxyde de zinc non transformé en Zn SO₄ et on aura le risque de bloquer les cuves ainsi que les décanteurs.

Les particules supérieures à 75 μ sont normalement renvoyées vers le broyeur, quant aux fines elles sont entraînées par la solution dans les 04 cuves de lixiviation neutre où elles subissent une deuxième attaque.

III-3-2-2 Lixiviation neutre :

Le ZnO est soluble dans H₂SO₄ dilué suivant la réaction



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

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

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

Ce dernier précipite sous forme d'hydroxyde Fe(OH)₃ entraînant avec lui **As, Ge, Sb, Sn...**

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

Aux évaporateurs (Aéro-réfrigérants) sous forme de **CaSO₄** et dans les résidus sous forme de **PbSO₄** et **ZnSO₄**.

Dans le cas d'un grillage imparfait, il ya risque d'avoir une certaine quantité de ZnS dans le grillé. ZnS étant un puissant réducteur va gêner l'oxydation du Fe⁺⁺ en Fe⁺⁺⁺ malgré l'injection d'air. Dans cette situation il faudrait du MnO₂ au niveau de la cuve de mélange et un parfait KMnO₄ au niveau des cuves de lixiviation.

Les Composés tels les ferrites de zinc (**Fe₂O₃ - ZnO**) et certaines silicates sont par contre insolubles dans l'acide dilué et diminue le rendement zinc.

A la sortie de la 4eme cuve on ajoute un flocculant (Magnafloc R155) dont le but essentiel est d'agglomérer les particules solides et permet ainsi une meilleure décantation. Le R155 est solubilisé dans de l'eau chaude raison de 0.5 g/l et ajouté à une fréquence de 4 à 6 mg/l de solution à décanter [10].

III-3-2-2-1 Décanteur neutre :

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

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

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

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

La présence de beaucoup de boues empêche le racleur de tourner librement. Cette résistance se traduit en couple. Une pression de **1 à 2 kg/cm²** est tolérée sur la butée de mesure du couple [10].

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

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

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

III-3-2-3 Lixiviation acide :

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

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

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

A la décharge acide le pH est de 2,5 à 2,75, il y a 0,2 à 0,4 g/l d'acide (H₂SO₄) [12].

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

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

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

III-3-2-3-1 Décanteur acide et filtration :

Ces deux décanteurs sont identiques à ceux de la lixiviation neutre.

L'overflow acide (couleur terre) rejoint la goulotte d'alimentation de la cuve de pulpage via la cuve de mélange.

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

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

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

Filtration :

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

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

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

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

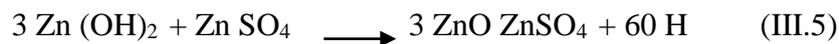
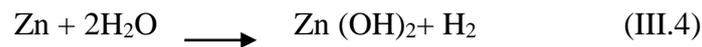
Le gâteau essoré est décollé de la toile par soufflage d'air au droit du grattoir.

III-4- La purification :

Les opérations de purification consistent à traiter la solution "overflow" provenant des décanteurs de la lixiviation neutre. Cette solution contient des impuretés qui peuvent éventuellement perturber l'opération d'électrolyse, et sont susceptibles de se déposer avant le zinc et d'influencer la qualité du dépôt électrolytique. Il faudra donc éliminer toutes les impuretés par les opérations de purification. Deux opérations technologiques sont à considérer, et qui peuvent avoir à chaud ou à froid :

- cémentation
- filtration

Dans la cémentation, les impuretés sont éliminées sous forme de ciment, l'agent de cémentation utilisé est la poudre de zinc. La quantité de poudre de zinc à additionner est fonction de sa granulométrie et de sa teneur en impuretés. Une poudre de zinc fine est plus réactive avec une tendance à s'oxyder en présence de H_2O , ce qui peut entraîner la formation de sels basiques sans élimination d'impuretés.



Pour diminuer la formation de sels basiques, on utilise une poudre de zinc contenant 0.6 à 1 % plomb ; la présence de plomb diminue la formation de H_2 et à comme avantage de limiter la redissolution du thallium et du cobalt.

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

III-4-1- Purification à chaud :

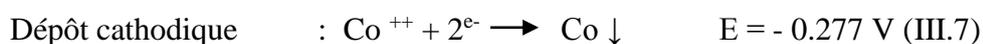
Dans la purification à chaud, la plus grande partie des impuretés comme le cuivre (Cu), le germanium (Ge), l'Antimoine (Sb) le fer ferreux (Fe^{++}), l'arsenic (As) et le cobalt (Co), Ni, Cd, Sn, Te, Tl, sont éliminés de la solution de façon à pouvoir obtenir un bon rendement faradique. A l'électrolyse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

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

Il faudra donc d'une part éliminer toutes les impuretés susceptibles d'abaisser la surtension de dégagement de l'hydrogène et d'autre part éliminer toutes les impuretés plus électropositives que le zinc qui pourraient influencer la qualité du dépôt [13].

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

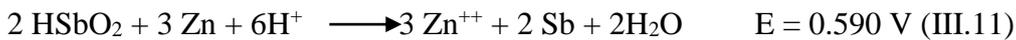
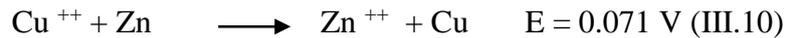
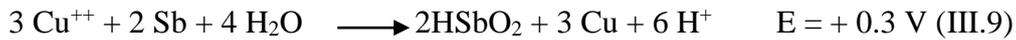
L'élimination du cobalt se fait par la poudre de zinc en présence d'antimoine. Le cuivre et l'antimoine seront cimentés en même temps que le cobalt par le zinc. La présence d'antimoine dans la solution est effectivement indispensable pour pouvoir éliminer le cobalt soit par électrodéposition soit par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





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

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



Dans la purification à chaud la solution est tout d'abord portée de 50 à 55°C à 75 °C à l'aide de deux échangeurs à vapeur (rosebladt) entrée vapeur 250 °C sortie : condensât utilisé pour laver le résidu de lixiviation acide et la préparation de flocculant , ce qui donne une température d'entrée de la solution de 50 à 55 °C et à la sortie 75 à 80 °C. Un débitmètre permet de régulariser l'entrée de la solution dans la cuve de mise en solution des réactifs Cu SO₄ et Sb [12].

1^{er} cuve : Addition de sulfate de cuivre jusqu'à une teneur de 200 à 250 mg/l puis addition d'antimoine 6 à 11 mg/l (fonction de la teneur de Co).

2^e et 3^e cuve : ajout de poudre de zinc ; la solution passe dans les autres cuves où elle est fortement mélangée pour parfaire la réaction de cémentation avant d'être envoyée vers les filtres presses.

A la sortie de la purification à chaud, la teneur en Co doit être inférieure à 0.25 mg/l. (0.1 mg/l à 0.25 mg/l) [14].

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

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

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

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

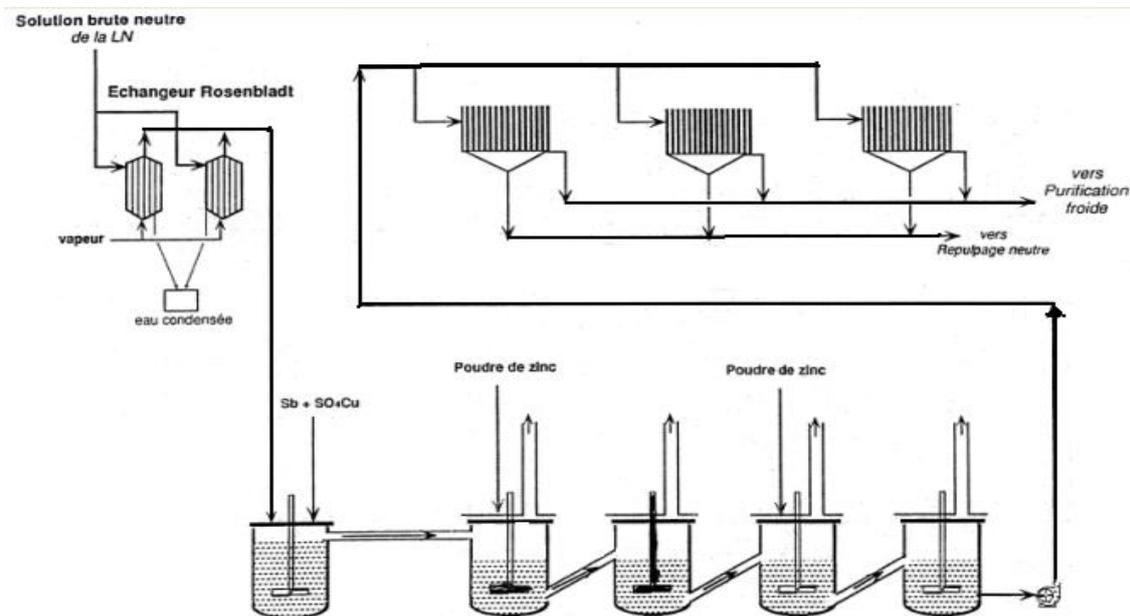


Figure III-2 : La purification à chaud [7]

III-4-2- La purification à froid :

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

La solution est envoyée dans deux cuves en série de 2.5 m³ chacune. On ajoute dans la 1^{er} cuve la poudre de zinc ; à la sortie la solution est envoyée sous une pression de 2 kg / cm² dans 3 filtres presses. La solution à la sortie de la purification a la composition suivante et qui sera stockée pour décantation des sels basiques et elle sera pompée pour alimenter le circuit d'électrolyse du zinc. [5]

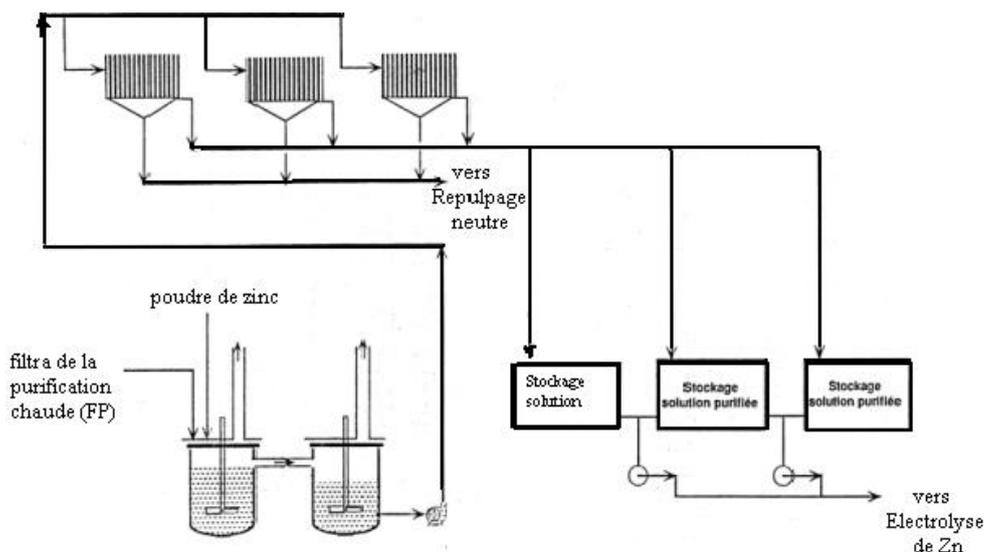
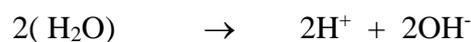


Figure III-3 : La purification à froid. [5]

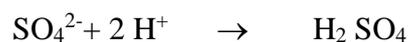
III-5- Electrolyse :

Le but principal de l'électrolyse est la transformation de zinc de la forme sulfate à la forme métallique par déposition en appliquant une différence de potentiel entre Anodes/Cathodes immergés dans des cellules contenant une solution acidulée de $ZnSO_4$. Les ions Zn^{2+} se déposent à la cathode en Aluminium, tandis les ions OH^- réagissent à l'anode en Pb argentifère.

- Les réactions principales des corps dissociés sont :



- Les réactions des ions régissant sont :



- Réaction globale:



Il y a dépôt du zinc à la cathode et MnO_2 à l'anode.

Et les conditions opératoires de la solution purifiée sont [5]:

- Température : 35 – 40°C.
- pH : 05 – 5.5
- La densité de courant est supposé: 375A/m³.
- Le temps d'électrolyse est de 48 heures.

L'atelier d'électrolyse est constitué de deux halles, dans les quelles passe un courant de 16000 A. Chaque halle comporte neuf rangées de 24 cellules dont la capacité utile est de 5.11m³, elles sont en béton armé, et chaque cellule comprend 40 cathodiques et 41 anodes, la durée de dépôt est de 48 heures pour chaque cellule.

La solution provenant de l'atelier de la lixiviation/purification est stockée dans des tanks à décantation. pour favoriser d'avantage la purification puis elle sera transférée dans l'atelier d'électrolyse en passant par un aeroréfrigérant qui permet de refroidir la solution purifiée et puis elle coule le long d'une goulotte et entre en contact avec le retour cellule de circuit normal –qui engendrée par les 06 rangés d'électrolyse- dans une cuve de 150m³, et un additif en contact avec le retour cellule épuisement – qui engendrée par les autres 03 ranges d'électrolyse- dans une autre cuve [06].

A partir de ces cuves six pompes vont aspirer et refouler les deux solutions dans des aeroréfrigérants pour refroidir encore plus la solution est portée à la température optimale pour l'électrolyse. Ces aeroréfrigérants sont constitués des chambres et des ventilateurs de grande taille aspirant de l'aire. A la sortie de ces aeroréfrigérants, la solution normale riche en zinc est partagée dans six ranges et la solution acquise de ces ranges appelée retour cellule normale. La solution épuisée pauvre en zinc rejoint le circuit épuisement et elle comprenant trois ranges, la solution sortante appelée retour cellule épuisement, un surplus de cette solution va être refoulé à l'acide de tête de l'atelier lixiviation/purification. Lorsque les deux solutions arrivent aux cellules d'électrolyse, les ions de Zinc se déposent à la cathode, pour être réduits en Zn, tandis que les ions OH^- sont neutralisés à l'anode, avec dégagement d'oxygène. Et Lorsque le dépôt du zinc est jugé suffisant, les électrodes subissent un décapage, la recueille de zinc se fait au niveau des cathodes, tandis qu'au niveau de l'anode, le dioxyde de manganèse est décapé manuellement par grattage.

Des additifs comme le Jus de réglisse, Gélatine, Carbonate de strontium sont ajoutés afin d'améliorer le rendement d'électrolyse, et pour des raisons de sécurité [13]:

- Jus de réglisse: c'est un produit moussant évitant le trop fort dégagement d'hydrogène dans l'atmosphère.
- Gélatine: Elle a pour but d'éviter le décollement du dépôt durant l'électrolyse en améliorant son collage. Elle fait également fonction d'affineur de grain permettant l'obtention de dépôt régulier et lisse.
- Carbonate de strontium :(SrCO_3) Le rôle de cet ajout est d'éliminer le Pb passé en solution pour la protection des anodes.
- Manganèse : Il a pour but la protection des anodes.

- **Le rendement faradique :**

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

Conclusion

Depuis 1976, ALZINC valorise la blende estimée à 100 T/jour par la récupération du zinc à partir de la blende est par procédé électrolytique.

Nous avons entrepris cette étude, en réalisant une visite à toutes les installations et le suivi de chaque étape de traitement.

PARTIE EXPERIMENTALE



CHAPITRE IV



MATERIELS ET METHODES

Introduction

Les échantillons à traiter et à analyser (Blende, Grillé, ON, OA, SP, Zinc Lingot) ont été prélevés soigneusement des différents sites de l'installation de lixiviation et ont fait l'objet de microanalyse au laboratoire centrale de l'usine ALZINC en utilisant les méthodes volumétriques et par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) pour déterminer la composition chimique des éléments extraits.

IV-1- Mode de prélèvement :

Le prélèvement des échantillons a été effectué avec le plus grand soin afin d'éviter toute erreur pouvant provenir de la contamination ou de la pollution par des produits étrangers. Les échantillons prélevés sont représentatifs de la masse des résidus solides après la double lixiviation.

IV-1-1- Echantillonnage :

La prise d'échantillon est variable d'une part suivant l'importance du lot de matières à échantillonner et d'autre part suivant son homogénéité. La préparation de l'échantillon prélevé va subir toute une série d'opérations pour obtenir un échantillon représentatif où s'effectueront tous les essais de laboratoire. L'échantillon prélevé a subi l'opération de tamisage sur tamis vibreur avec un calibrage granulométrique de 4mm après broyage de manière à rendre la matière la plus fine possible pour les essais de laboratoire. La méthode de prélèvement par quartage a été utilisée pour la prise d'essai. Les Echantillons liquides sont directement prélevés des cuves.

IV-2- Méthodes d'analyses :

Les analyses en laboratoire ont été effectuées par dosage volumétrique, gravimétrique, et par spectrophotométrie d'absorption atomique. Nous donnerons une description succincte de ces méthodes et des équipements utilisés.

IV-2-1- Dosage par gravimétrie:

Principe

Les méthodes gravimétriques sont basées sur des mesures directes de masse effectuées à l'aide de la balance analytique de précision. Elles se classent en deux groupes principaux :

- Des méthodes par précipitation : l'analyte est converti en un précipité très peu soluble qui ensuite filtré, lavé de ses impuretés et transformé en un produit de composition connue par un traitement thermique approprié. Ce produit est ensuite pesé.

- Des méthodes par volatilisation : l'analyte ou ses produits de décomposition sont volatilisés à une température appropriée. Le produit volatil est recueilli puis pesé ou encore pesé la masse de l'échantillon [14] .

Appareillage

Pour les analyses gravimétriques on a utilisé une balance analytique avec une précision de 10^{-4} , cet appareil a été soigneusement étalonné et nettoyé avant chaque mesure.



Figure IV-1 : Balance analytique

Source : Photo prise

IV-2-2-Dosage par volumétrie:

Principe :

Cette méthode d'analyse est basée sur la mesure exacte du volume de la solution du réactif, de la concentration et la préparation d'une solution titrée. L'analyse volumétrique à un grand intérêt pratique, elle possède un grand avantage en ce qui concerne la rapidité de l'exécution.

La concentration d'une solution aqueuse contenant un acide ou une base est déterminée par le dosage volumétrique. Pour y parvenir, on réalise une réaction acido-basique, que l'on choisit généralement rapide et la plus totale possible. A l'équilibre, les réactifs acides et basiques sont mélangés dans des proportions stœchiométriques déterminées par l'équation de la réaction utilisée [4].

Si C_a et C_b sont respectivement les concentrations des solutions d'acide et de base réagissant et V_a et V_b les volumes de monoacide et de base mélangés à l'équivalence, on a la relation :

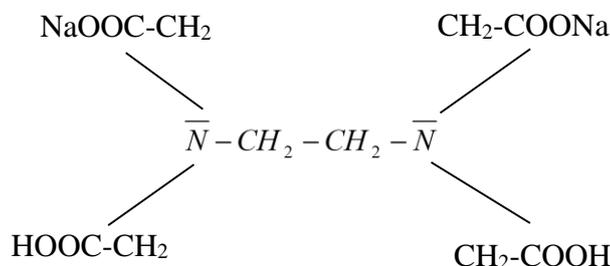
$$C_a V_a = C_b V_b \dots \dots \dots (IV .1)$$

Cette relation traduit l'équivalence acido-basique.

IV-2-3- Dosage par la méthode complexométrique

La méthode complexométrique par (E.D.T.A) est appliquée pour le dosage du zinc dans toutes les blends crues ou grillées et en général dans toutes les matières contenant du zinc en fortes quantités.

L'agent complexant utilisé est l'acide éthylène diamine tétracétique (E.D.T.A), de formule suivante :



L'E.D.T.A, complexe quantitativement de nombreux métaux, en particulier Zn^{2+} selon la réaction de complexation suivante :



M = Zn

Complexe (M^{2+} - E.D.T.A)

La libération des protons H^+ montre que la position de cet équilibre est en fonction du pH . Celui-ci doit être fixé par addition d'une solution tampon [4].

IV-2-5- Dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) :

L'absorption atomique est basée sur le fait que les états de l'atome sont définis par les niveaux d'énergies quantifiés dans lequel il se trouve. Tout corps chimique peut absorber les radiations qu'il émet lui-même dans des conditions déterminées. Les atomes, à la température ordinaire, sont au niveau d'énergie fondamentale. Le passage à l'état excité se fait lorsque l'atome absorbe un photon de fréquence caractéristique de l'atome qui lui permet de passer à un niveau d'énergie quantifié supérieur.

Lorsqu'une solution est pulvérisée dans une flamme, l'eau s'évapore ; les sels et leurs produits de décomposition sont dissociés à l'état d'atomes ou radicaux. Ceux-ci sont excités par l'énergie thermique de la flamme ; leur retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'une radiation de fréquence caractéristique de l'élément mis en solution et dont l'intensité est fonction de sa concentration [20].

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

Loi de Beer-Lambert

Si un faisceau lumineux monochromatique traverse une solution homogène d'une substance de concentration « C » contenant dans une cuve de face parallèle sur une longueur « I » (trajet optique), on observe en fait que la fraction de la lumière absorbée est en fonction de la concentration et de l'épaisseur du milieu [21].

Cette loi permet de définir deux grandeurs :

- Transmittance T : exprimée en % : $T = I/I_0 = e^{-\varepsilon.l.c}$

- Absorbance A : $A = \log (I/I_0) = \varepsilon.l.c$

I_0 : Intensité de faisceau incident.

I : Intensité de la radiation après la traversée de la source thermique.

ε : Coefficient d'extinction molaire.

l : Longueur du chemin optique.

C : Concentration de la solution à analyser.

Appareillage

Un spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme air/acétylène type *Perkin Elmer, modèle Analyst 300*, associé à un micro-ordinateur a été utilisé dans nos analyses. Il comporte les éléments suivants :

- Un générateur d'atomes constitué par un dispositif de nébulisation, brûleur et une flamme
- Un système de sélection de la longueur d'onde
- Un récepteur.



Figure IV-2 : Photo de l'appareil d'absorption atomique

Principe :

On utilise le système à courant alternatif comme source d'énergie. Le système optique du spectrophotomètre est à doubles faisceaux. La lampe à cathode creuse, constituée de l'élément même à mesurer (ou plusieurs éléments pour certains cas). Cette dernière est remplie d'argon d'hélium (comme gaz porteur) sous pression son rôle dans l'absorption est d'envoyer un faisceau lumineux qui est discontinuée (ou coupé) par un miroir tournant qui le divise en deux faisceaux (faisceau de référence et faisceau d'analyse). Le faisceau d'analyse passe à travers la flamme d'un brûleur qui absorbe une partie de ce faisceau avant de passer dans un monochromateur, pour être mesuré en fonction du faisceau de référence qui lui est entier. (Différence entre le faisceau de réf: Et le faisceau d'analyse). [20]

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

Le rôle du monochromateur est de ne laisser passer que la raie de l'élément à doser grâce à un diaphragme, aussi on règle la longueur d'onde à l'aide du monochromateur. Cette dernière est déterminée pour chaque élément (qui lui est propre à doser.) [21]

IV-2-6- Méthodes par Diffraction des rayons X

La réalisation des analyses par diffraction des rayons X a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre de poudre de marque **Xpert, Prot**. Utilisant un rayonnement X monochromatique assuré par une anticathode de cuivre (K α) avec une longueur d'onde fixe ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$) et un angle de Bragg θ variable. La détections des rayons diffractés par les

échantillons, est assurée à l'aide d'un détecteur électrique ou des compteurs de photons X qui reçoivent le faisceau diffracté et le transforme en signaux électriques. Le résultat obtenu est tendit sous forme d'un diffractogrammes[22].

Production de rayons X

Les tubes à rayons X (fig.IV-4) fonctionnent de la manière suivante :

Dans une enceinte de verre où règne un vide poussé, des électrons sont émis par un filament dans lequel circule un courant électrique. Ceux-ci sont accélérés en direction d'une anode par un champ électrique créé par une différence de potentiel élevée (généralement de 10 à 150 KV) entre le filament qui sert de cathode et l'anode. Ces électrons entrent en collision avec la cible que constitue le métal de l'anode. Des rayons X sont alors produits par deux mécanismes distincts. D'une part, les électrons, se déplacent à une vitesse très élevée, ont une énergie cinétique suffisante pour perturber les couches électroniques internes des atomes de la cible. Ces atomes, dans un état excités, vont alors émettre des rayons X en retournant à leur état fondamental. D'autre part, le ralentissement des électrons dans la matière produit un rayonnement de freinage comportant des rayons X [23].

L'énergie cinétique des électrons incidents est déterminée par la tension d'accélération ΔU :

$$E_{cin} = e\Delta U$$

Dans la relation précédente, e correspond à la charge électrique de 1 électron ($e = -1,602.10^{-11}C$).

La cible formée de métal de numéro atomique élevé ($Z > 30$), la plupart du temps du tungstène (W), est enchâssé dans un bloc de cuivre pour faciliter son refroidissement. Selon la puissance du tube, une circulation forcée d'air ou d'eau assure l'évacuation de la chaleur.

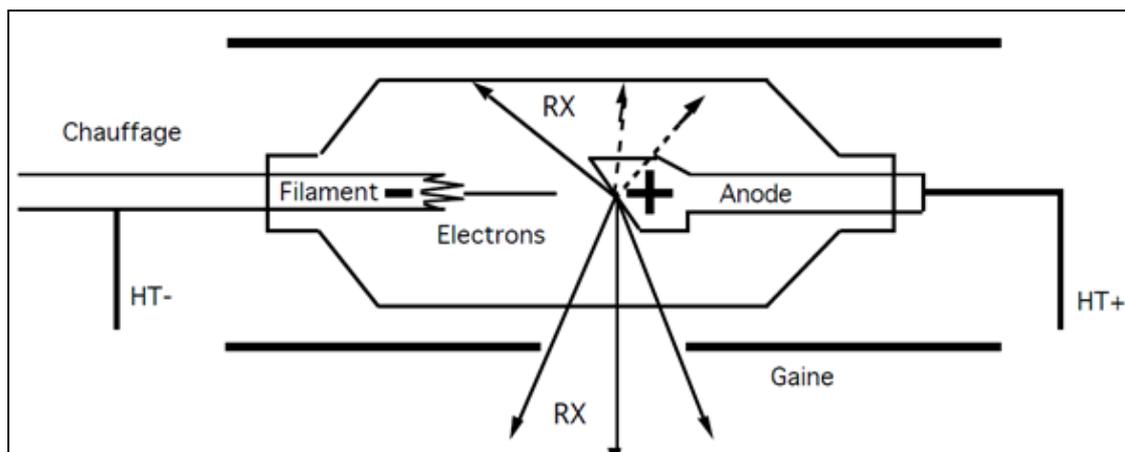


Figure IV-3: schéma d'un tube à rayons X. HT: haute tension d'accélération. RX: rayons X émis par l'anode [23].

L'interaction des électrons rapides avec la matière se traduit globalement par un ralentissement des électrons et l'énergie cinétique perdue se manifeste sous différentes formes. Une fraction importante de cette énergie (= 99 %) est convertie en chaleur et augmente l'énergie interne de la substance. Le reste (= 1 %) est rayonné hors de la substance sous forme de photon X.

La cible, formée de métal de numéro atomique élevé ($Z > 30$), la plupart du temps du tungstène (W), est enchâssée dans un bloc de cuivre pour faciliter son refroidissement.

Selon la puissance du tube, une circulation forcée d'air ou d'eau assure l'évacuation de la chaleur.[25]

Appareillage

Les parties principales du diffractomètre de poudre, représentées, statistiquement sur la (figure IV-4) sont :

Une source de rayons X

Les fontes soller : constituées par un empilement de lames métalliques parallèles, limitent à environ deux degrés la divergence perpendiculaire l'axe de rotation.

Une fente de divergence : limite l'ouverture du faisceau symétriquement par rapport à l'axe de rotation, à une valeur compatible avec l'assimilation du plan tangent et du cercle de focalisation.

Un porte-échantillon : tourne autour d'un même axe avec le détecteur, dans la même direction et avec une vitesse moitié moindre que celle de rotation détecteur.

Fente anti-diffusion : c'est une fente fin, son rôle est d'éliminer les rayonnements diffusés par les bords des fentes et de ne garder que les rayonnements diffracté par des faisceaux focalisé.

Un détecteur : repose sur le principe de l'excitation des atomes d'un gaz ou d'un solide par les photons X et permet de détecter les rayons qui passent à travers les différentes fentes.

Un intégrateur en courant intégré : permet d'amplifier la détection.

Un enregistreur potentiométrique: son rôle est de transformer le courant intégré en pics, dont la surface est proportionnelle au nombre de coups détectés (c'est-à-dire intensité hkl diffractée). La position des pics permet de déterminer l'angle de diffraction.

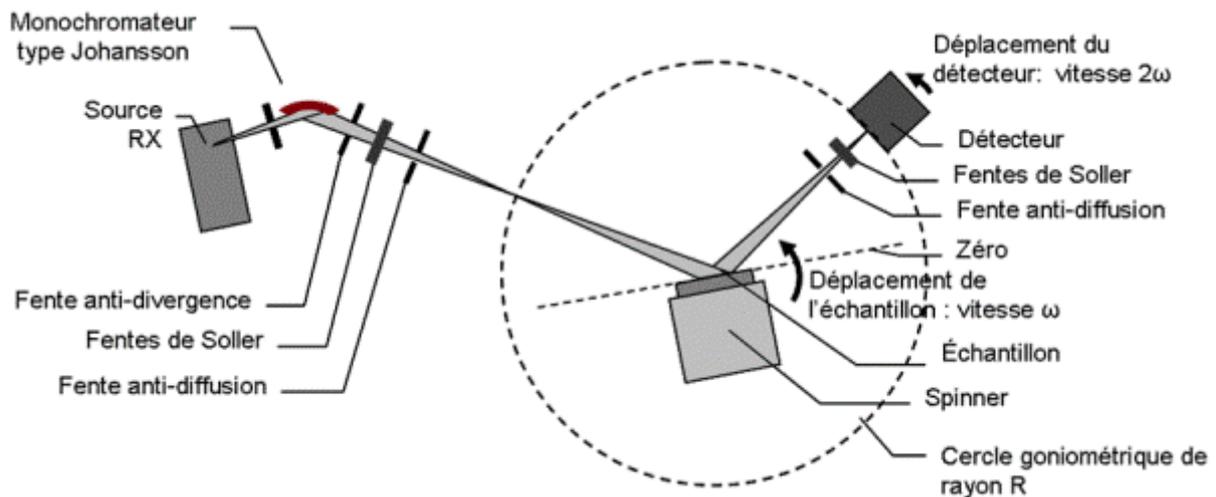


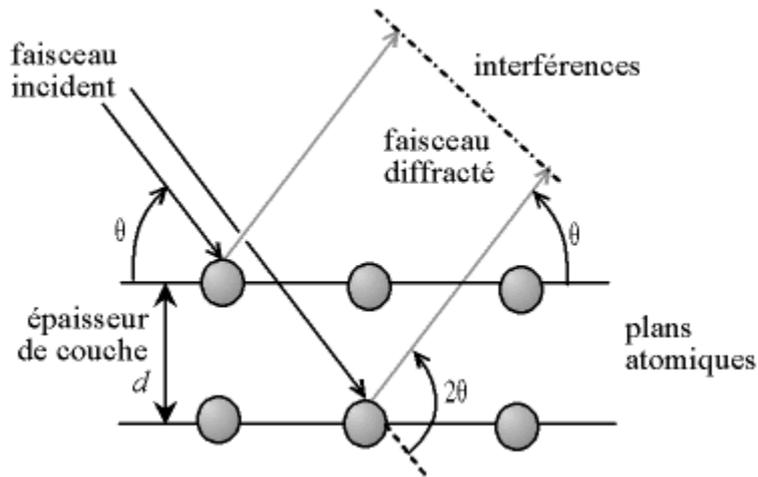
Figure IV-4 : Schéma d'un diffractomètre à poudre [24]

Principes de base de la mesure-Méthode des poudres

Méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X. et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux. L'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de «diffraction» On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ ("deux-thêta") du faisceau ; la courbe obtenue s'appelle le « diffractogramme3 » [23].

La loi de Bragg

Une relation est établie, dans ce sens, par le savant W.L.Bragg (1890-1971). qui détermine les longueurs d'onde, à partir des images de diffraction observées, et calcule la distance entre plans réticulaires, connaissant la longueur d'onde du rayonnement.



Cette loi, donnée par l'expression suivante $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$; fournit ICH conditions géométriques de la diffraction, en exprimant les conditions d'accord de phase entre les ondes diffractées par les atomes individuels. La réflexion par les plans réticulaires est sélective ; elle se produit pour raies angles déterminés. Revenons à la loi de Bragg [26].

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Avec :

n : C'est un entier positif qui désigne l'intensité maximale diffractée.

θ : L'angle entre le rayon X et le plan réflecteur.

d : Distance entre plans réticulaires.

λ : Longueur d'onde de la source, exprimée en Å.

Indexation des raies

L'indexation des raies est effectuée par comparaison des angles 2θ et des intensités relatives des raies avec les données de la littérature [27]. Après identification des échantillons, les paramètres linéaires des mailles b et c sont déterminés à l'aide d'un programme de calcul itératif, utilisant les carrés des inverses des distances réticulaires.

Préparation de l'échantillon :

Afin d'éviter tout effet de grain sur les intensités mesurées, une préparation préalable de l'échantillon est incontournable.

Pour faire, l'échantillon à l'état pulvérulent est mis dans un creuser et broyé finement. L'échantillon ainsi broyé est soumis à une opération de tamisage à l'aide d'un tamis de diamètre entre (100 – 200 μm) ; le passant ainsi recueilli dont la granulométrie est inférieure à 100 μm sera prêt pour une analyse par diffraction à rayon X. [25].

CHAPITRE V



RESULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction

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

L'extraction du zinc se fait dans la plus part des cas par voie hydrométallurgie ou voie humide se terminant par une opération électrométallurgique de déposition en zinc cathodique. Une des difficultés pour l'industrie d'extraction est la présence du fer dans le concentré du zinc. Le rétablissement du zinc des concentrés de zinc exige un rejet à la lixiviation d'un résidu de fer et un résidu de purification sous forme de boue noir CuO.

Nous avons eu deux types de résultats : des résultats chimiques et des résultats minéralogiques.

V.1 Caractérisation de la matière première et les produits des opérations de la voie hydrométallurgie de traitement du minerai de zinc

V-1-1 Analyses chimiques :

Les résultats d'analyse chimique de la blende, grillé, overflow neutre, overflow acide, rejets de lixiviation, boues noirs et le zinc cathode, réalisées à l'aide de trois techniques d'analyse (classiques, colorimétrie et SAA) sont rassemblés respectivement dans les tableaux (V-1, V-2, V-3, V-4, V-5, V-6, V-7) et présentés par les figures (V-1, V-2, V-3, V-4, V-5, V-6) :

Tableau V-1 : Composition chimique de la blende :

Zn%	Cd%	Ag %	Fe%	Pb%	Cu%	S%	SiO₂%	Mn%
54,42	0,08	0,0045	6,83	0,7	0,42	31,94	0,83	0,068
Cl%	F%	Mg%	Sb%	Co%	As%	Ni%	Ca%	Na%
0,014	0,024	0,52	0,014	0,0032	0,015	0,0011	0,13	0,14
K%	Ge%	Cr%	Bi%	Al%	Sn%	Tl%	In%	Ba%
0,11	0,0049	0,0011	0,012	0,11	0,0042	0,0005	/	0,024

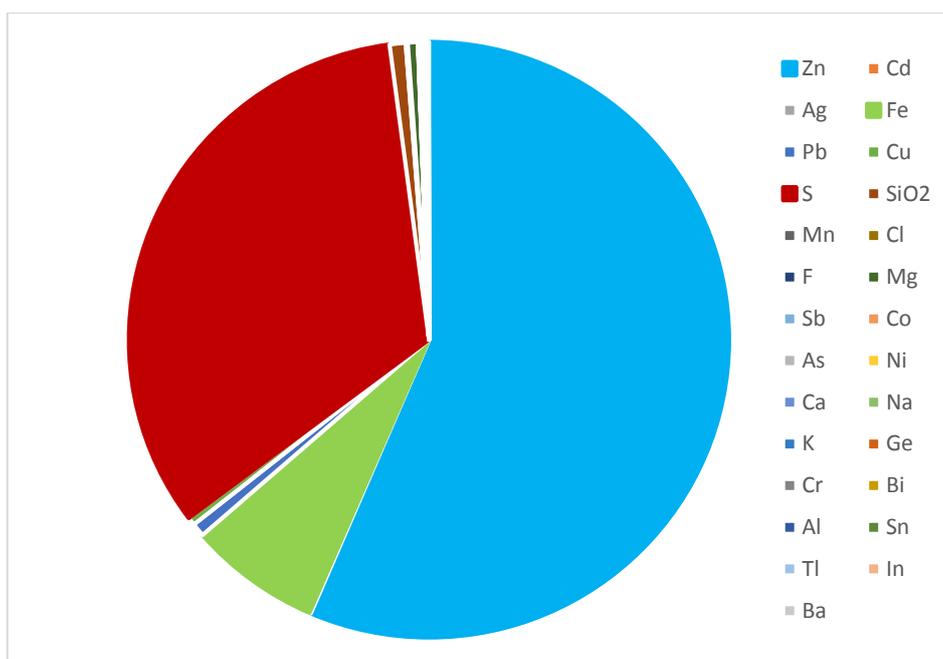


Figure V-1 : Composition chimique de la blende

La composition chimique de notre échantillon de blende est très riches en Zn et S à un pourcentage remarqué 54.42% de Zinc et 31.94% de Soufre.

On remarque aussi un pourcentage important de fer 6.83% cela explique l'existence des impuretés dans notre échantillon.

Les autres métaux lourds tels que Cd, Cu, Pb, Al, Ni, Tl, Sn montrent des pourcentages faibles mais ils restent jusqu'à la fin et nuisent une bonne extraction du Zn.

La blende subit un grillage pour suivre les prochaines étapes de traitement, le tableau V-2 présente l'évolution des analyses chimiques après un grillage (ZnO) .

Tableau V-2 : Composition chimique de grillé lixiviation

Zn %	S(SO ₄ ²⁻) %	S(S ²⁻) %	Cu %	Pb %	Cd %	Fe %	Ca %	Ni %
63,13	2,19	0,23	0,5	0,84	0,08	8,06	0,73	0,0007
Tl %	Ge %	Co %	SiO ₂ %	As %	F %	Sb %	Ba %	Mg %
0,001	0,0056	0,0035	0,86	0,013	0,0059	0,012	/	/

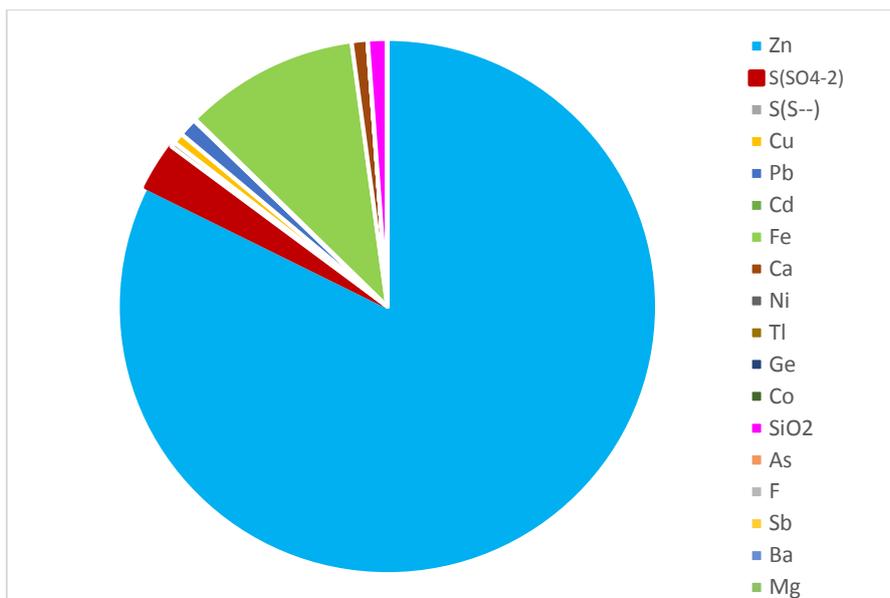


Figure V-2 : Composition chimique de grillé lixiviation

D'après le tableau ci-dessus on remarque que le taux de zinc augmente a 63.13% et plus de 27% de Soufre est perdu, cela est dû à la production de l'acide sulfurique,

Tableau V-3 : Composition chimique de l'overflow neutre

Cu (mg/l)	Cd (g/l)	Ni (mg/l)	Zn (g/l)	Co (mg/l)	Tl (mg/l)
405,67	0,494	1,5	109,95	11,02	0,055

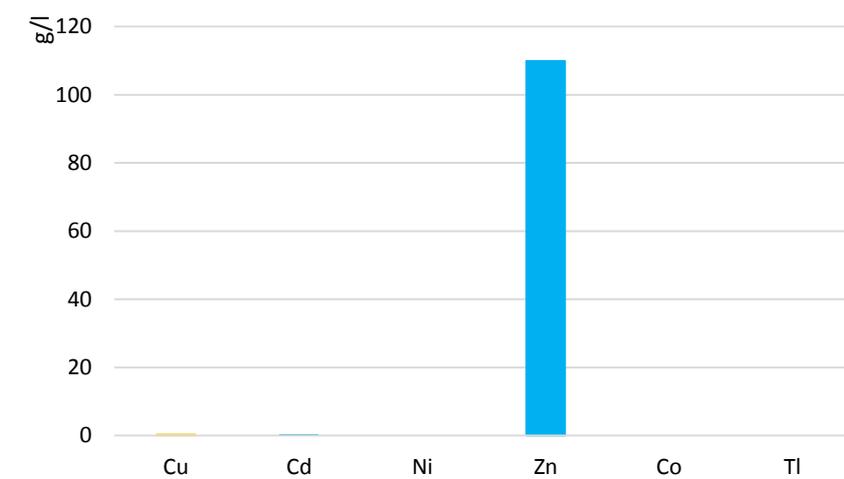


Figure V-3 : Composition chimique de l'overflow neutre

Tous les oxydes passent en solution tel le cuivre sous forme de CuO alors que l'excédent reste en solution.) précipite sous forme d'hydroxyde, le cadmium et le nickel précipitent aussi sous forme d'hydroxydes et seront entraînés par Fe(OH)₃.

Les sels trivalents de cobalt sont très instables et se transforment en CoSO₄, le cobalt passe en solution.

Le zinc passe en solution suivant la réaction suivante :



Nous remarquons que la concentration en Zn⁺² est la plus importante avec une concentration de 109.95 g/l.

Tableau V-4 : Composition chimique de l'Overflow Acide

pH	Fe ⁺² (g/l)	Cu (g/l)	Pb (mg/l)	Fe (g/l)	Ni (mg/l)	Zn (g/l)	Co (mg/l)	Cd (g/l)
2,075	0,0052	0,92	7,87	0,68	1,73	105,13	7,99	0,396

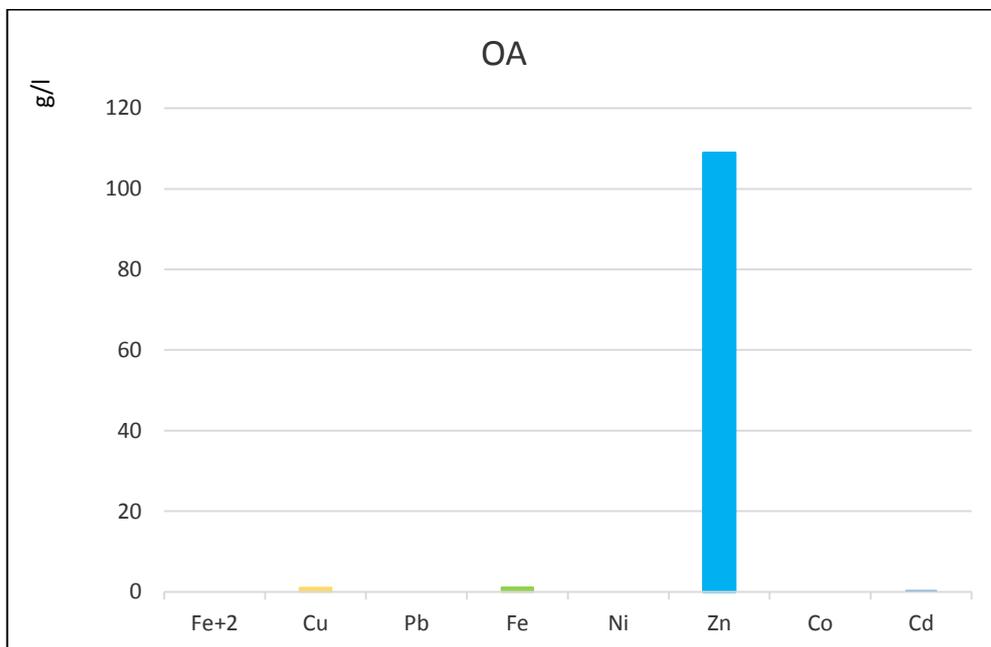


Figure V-4 : Composition chimique de l'Overflow Acide.

La concentration du Zn⁺² est toujours la plus remarquable 105.13 g/l.

Le fer sous forme $Fe(OH)_3$ avec une concentration de 0.68 va se transformer partiellement en $Fe_2(SO_4)_3$ qui repasse en tête de lixiviation neutre où il est le plus utile, le cuivre sera remis partiellement en solution sous forme de $CuSO_4$, par contre le plomb restera insoluble.

Les résultats des rejets issus de la lixiviation sont présentés dans le tableau V-5.

Tableau V-5 : Composition chimique des rejets de lixiviation

Zn	Fe	Cd	Cu	Pb	Al	Ca	As	H ₂ O
%	%	%	%	%	%	%	%	%
17,64	27,99	0,1	0,7	4,48	/	0,78	0,05	41,24

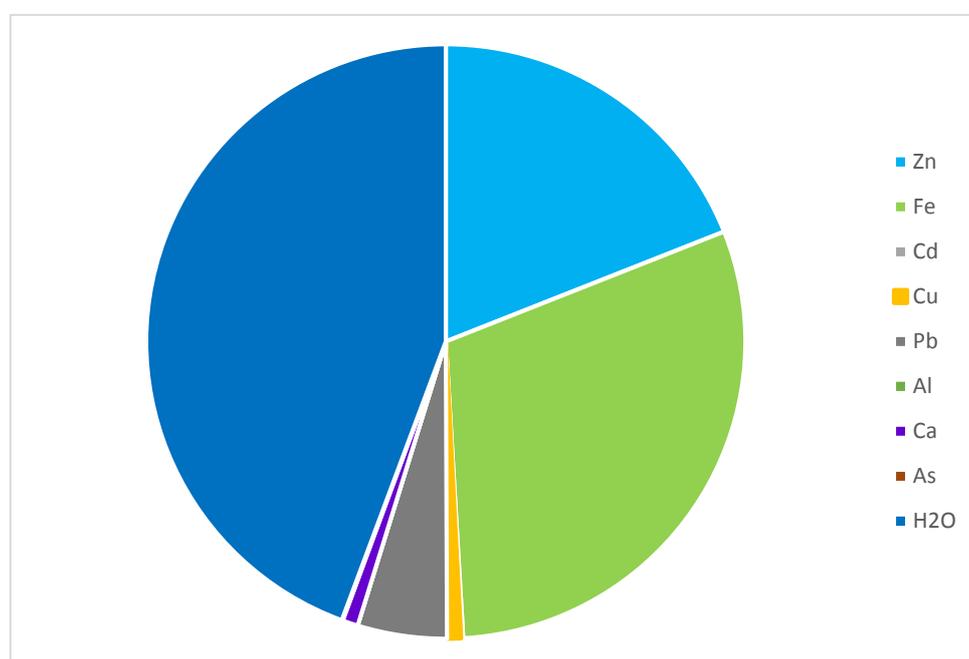


Figure V-5 : Composition chimique des rejets de lixiviation

Nous constatons que les rejets contenant une teneur plus au moins importante 17,64% de Zn et 27,99% de Fe, une valorisation des rejets est donc indispensable.

Tableau V-6 : Composition chimique de la solution purifiée

Zn	Cd	Cu	Pb	Fe	Mn	Sb	Co	Cl	Ni	Ge	F
(g/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(y/l)	(mg/l)	(g/l)	(mg/l)	(y/l)	(mg/l)
124,22	0,445	0,0855	1,125	1,465	0,4275	6	0,07	0,0957	0,024	<10	3,255

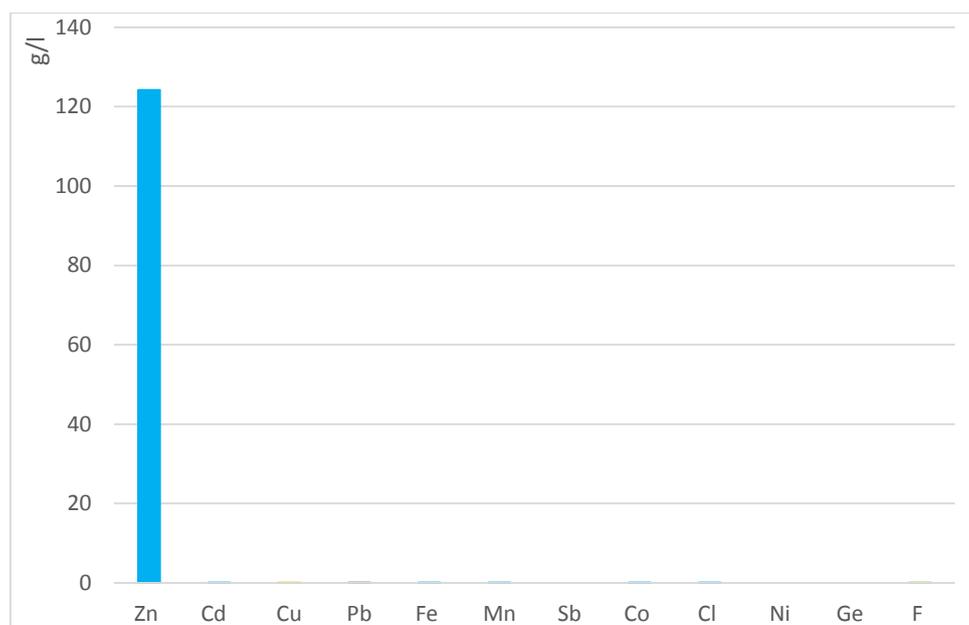


Figure V-6 : Composition chimique de la solution purifiée

D'après le tableau V-6 on remarque que la concentration de Zn a augmenté, car pour réduire le Co^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} et le Mn^{+2} qui ont restés en traces il faut ajouter de la poudre de Zinc.

Tableau V-7 : Composition chimique du Zinc Cathode

Pb (g/t)	Cd (g/t)	Cu (g/t)	Fe (g/t)	Sn (g/t)	Ag (g/t)	Ni (g/t)	Tl (g/t)	Al (g/t)	Zn %
21,4	4	8,5	5	1	6	1	1	1	99,995

Le tableau V-8 a mis en évidence que le zinc obtenue par électrolyse contient d'autres éléments à l'état de traces et nous montres que la teneur en Zn est de 99.995%.

V-1.2- Analyses minéralogiques :

Les résultats des analyses minéralogiques des différents échantillons réalisés par la diffraction à rayon X sont représentés par les figures (A1, A2, A3, A4, A5, A6) présentées en annexe et rassemblé dans la figure V-7 :

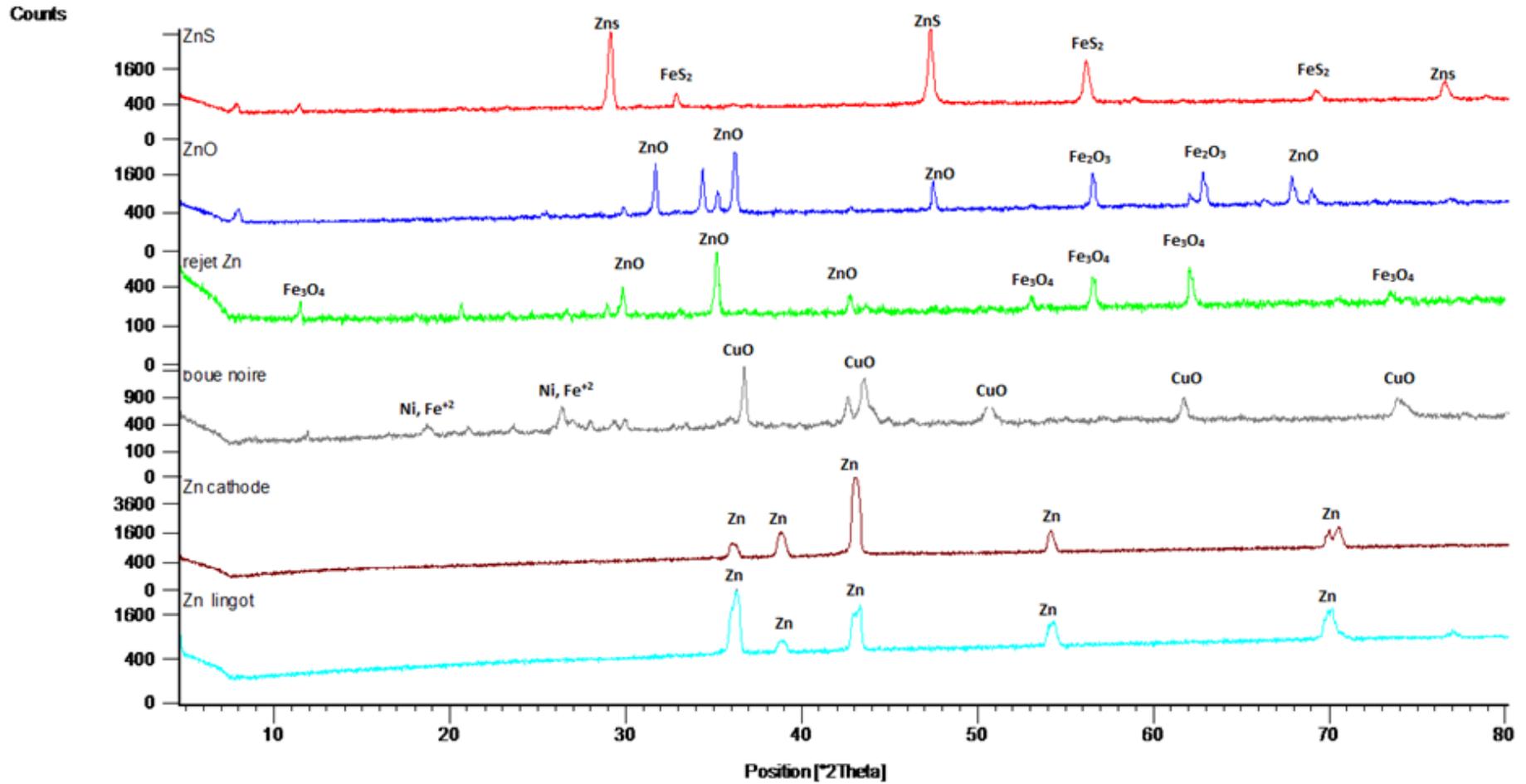


Figure V-7 : Diagrammes de diffraction par RX des échantillons.

L'analyse par DRX permet d'identifier les phases cristallines de chaque échantillon ; à partir des figures V-7, les analyses de la blende, le grillé, les rejets de lixiviation, les boues noires, le zinc cathode et le zinc lingot.

D'après les résultats de la DRX, les phases cristallines majeures contenues dans l'ensemble des échantillons sont : le zinc, le fer et le cuivre.

On remarque que les pics de l'échantillon de blende sont intenses à ceux de l'échantillon de grillé car le ZnS devient ZnO.

On remarque aussi que les pics des rejets de lixiviation et des boues sont plusieurs par rapport aux autres diagrammes car ils contiennent beaucoup d'impuretés qui sont éliminés lors de la lixiviation et la purification.

Le zinc cathode et le zinc lingot ont presque les mêmes pics, des pics de zinc, les autres pics sont éliminés, c'est le résultat de la qualité du produit fini qui contient 99.995 % de Zinc.

Conclusion :

Le procédé d'extraction du zinc par méthode électrolytique permet de valoriser les teneurs en zinc dans la blende. Dans notre étude, le principal paramètre influençant sur l'extraction du zinc par électrodéposition est les traces des impuretés.

L'étude a montré que le traitement est parfait. On a obtenu un zinc de pureté 99.995 %, le niveau d'élimination de chaque impureté est noté sur le tableau suivant :

Tableau V-8 : Niveau d'élimination des impuretés

Impuretés	Caractéristiques	Niveau d'élimination
S	Le soufre est éliminé lors le grillage.	GRILLAGE
Ge Fe ³⁺ As Sb Sn Al	Eléments hydrolysables à pH 3 à 5 et entraînés par l'hydroxyde de fer dans les résidus.	LIXIVIATION NEUTRE
Pb Ca Ba Ag SiO ₂	Eléments non hydrolysables à pH élevé, ceux dont les sulfates sont insolubles ou partiellement solubles en milieu sulfurique	LIXIVIATION ACIDE
Cu Co Cd Ni Tl	Eléments non hydrolysables à pH élevé, ceux dont les sulfates sont solubles et dont le potentiel est supérieur à celui du zinc (plus électro-positif que lui) Sont précipités par la poudre de zinc	PURIFICATION
Mn	Elément moins électro-positif (ou plus électro-négatif) que le zinc précipité sous forme de MnO ₂ qui est recyclé	ELECTROLYSE

CONCLUSION GENERALE



Conclusion générale

Ce travail de mémoire a fait l'objet d'un stage pratique de 26 jours effectué au sein de laboratoire central de l'usine Algérienne d'électrolyse du zinc (société ALZINC). Cette usine a été créée en 1974 à Ghazaouet, wilaya de Tlemcen à environ 640 Km à l'ouest de la capitale Alger, traite le minerai du zinc venant du Pérou.

Pour mener à bien ce travail, on a suivi le traitement au niveau du terrain d'une part et d'autre part au niveau du laboratoire. Le travail réalisé sur le terrain a permis de suivre le circuit d'extraction du zinc (Grillage, lixiviation, purification, électrolyse) et de mettre en évidence les étapes d'élimination des impuretés. Le travail réalisé au laboratoire consiste à coupler des méthodes de fractionnement chimique avec des techniques d'analyses globales (analyses chimiques, DRX), ce qui a permis de déterminer l'importance de chaque étape.

L'étude dans le cadre de ce projet est de pouvoir récupérer par extraction un maximum de zinc contenu dans la blende par un grillage à 950°C suivie d'une mise en solution, ce procédé est la lixiviation. Cette dernière élimine les impuretés par oxydation, en suite une cémentation pour éliminer les traces du Cu, Ge, Sb, Fe, As et Co, Ni, Cd, Sn, Te, Tl. L'électrodéposition du zinc est réalisée par électrolyse.

Les résultats obtenus sur le suivi du site expérimental ont mis en évidence l'obtention du zinc pur à 99.995 % après le circuit de traitement.

Une partie importante du zinc est perdue, et ceci comme des rejets. Lors de la lixiviation plus de 17% est perdue. En outre, lors la purification y a des boues noires « boue cuivrique » qui sont directement vendues.

En fin nous espérons que notre mode de travail va servir aux prochaines promotions de ce nouveau département, et la revalorisation du zinc contenu dans les rejets pourra être un bon thème pour mes collègues étudiants.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES



- [1]. **FELLAH A**, Influence du lavage à chaud sur l'extraction du Cuivre à partir des boues noires issues des rejets de la purification du zinc/ ALZINC, Mémoire d'ingénieur, université Tlemcen, 2007.
- [2]. **DARCY M** : « Métallurgie du zinc », techniques de l'ingénieur, M2270.
- [3]. **RAMDANI H**, « L'amélioration de la mise en solution de l'oxyde de zinc au niveau de la lixiviation », mémoire ingénieur, université de Tlemcen 2005.
- [4]. **ABERBOUR M, NAILI F**, Essais d'électrodéposition de zinc contenu dans le concentré de zinc du minerai d'Amizour, mémoire ingénieur, Université de Béjaïa, 2001.
- [5]. **SCHONNEBESK M**, « l'histoire du zinc, sa production et sa mise en œuvre », Article universitaire, Paris, 2010.
- [6]. **AHMED S**, « Extraction de Zinc dans les résidus solides de la lixiviation par procédé jarosite en utilisant les sels alcalins. (Société ALZINC) », Mémoire d'ingénieur, université Tlemcen 2012.
- [7]. **LOEWY R**, Application du zinc, mémoire d'ingénieur, Université de Lyon, 2009.
- [8]. **DOUKOU A H**, « Influence du refroidissement sur la solidification du zinc et de ses alliages », projet de fin d'étude, Université Tlemcen 2004.
- [9]. **DESAUNAY A**, « Etude et modélisation de la biosorption des métaux par les bactéries. Application au transfert du cadmium et du zinc, seuls ou en mélange, par *Escherichia coli* et *Cupriavidus metallidurans* en colonnes de sable d'Hostun », thèse doctorat, l'université de Grenoble, 2006 .
- [10]. **KITOBO SAMSON W**, « Dépollution et valorisation des rejets miniers sulfurés du katanga », Mémoire d'ingénieur, Université de Liège, 2009.
- [11]. **AMMOUR M**, « étude de certains produits de rejets de l'usine d'électrolyse de zinc ALZINC6-Ghazaouet », mémoire ingénieur, Université de Tlemcen, 2005.
- [12]. **ZIANI M**, ALZINC, documents technique, Formation sur site des techniciens en production Procès de purification, ALZINC 2004
- [13]. **DAOUD A, BENOMRANE L**, « Extraction par procédé hydrométallurgie du zinc et l'Argent continus dans le minerai d'ALABED », projet de fin d'étude, Université de Tlemcen, 1996.
- [14]. **ZIANI M**, ALZINC, documents techniques, Formation sur site des techniciens en production Procès d'électrolyse, ALZINC 2004.
- [15]. **BENDJEBBOUR A**, « Extraction du zinc dans les résidus solides de lixiviation par procédé jarosite ALZINC », Université de Tlemcen, 2006.

- [16]. **YAHIAOUI N**, « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif », Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou. 2012.
- [17]. **RAINDANI S, SOLTANA F**, « Détermination simultanée de l'aluminium et du fer par spectrophotométrie dérivée à l'aide de la méthode Zéro- Crossing », mémoire ingénieur, Université de Bejaia, 2003.
- [18]. **MEYER, DENIER** « Spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultra-violet ». Bull. Un. Phys, 1996.
- [19]. **BOUKEMARA L**, « étude de l'adsorption des ions phosphate sur des oxy-hydroxydes cas de l'hydroxyde de fer, mémoire magister, Université Mentouri de Constantine. 2009.
- [20]. **VOYER J, DUBARD J, HAMCURY J, FILLZ J-R**, Article «Etalonnage en transmission spectrale de filtres pour lecteur de micro- plaque Elisa, Division Optique, 29 Avenue Roger Henequen 78197 Trappes Cedex. Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE).
- [21]. **GREMY F**, biophysique , Flammarion 1982.
- [22]. **JOHN L**, physico-chimie des catalyseurs industriels Ed . technip , Paris, en juillet 2001.
- [23]. **KLUGAND H P, ALEXANDER L.E**, X-ray-diffraction procedures, Jhon Wileysons 1974.
- [24]. **EBERHART J.P**, Analyse structural et chimique des matériaux .Dunod Bordas .Paris.1968.
- [25]. **JABLONSKI G.A, SAND L B , GARD J A**. zeolites 6.(1986).p 396.
- [26]. **BRECK D W** , zeolite molecular sieves : structure .chemistry and Use .Jhon Wiley. Londres (1974)
- [27]. **SOUALAH A, BERKANI M, CHATER M**, c.r.chimie 7 (2004).713-720.

ANNEXES



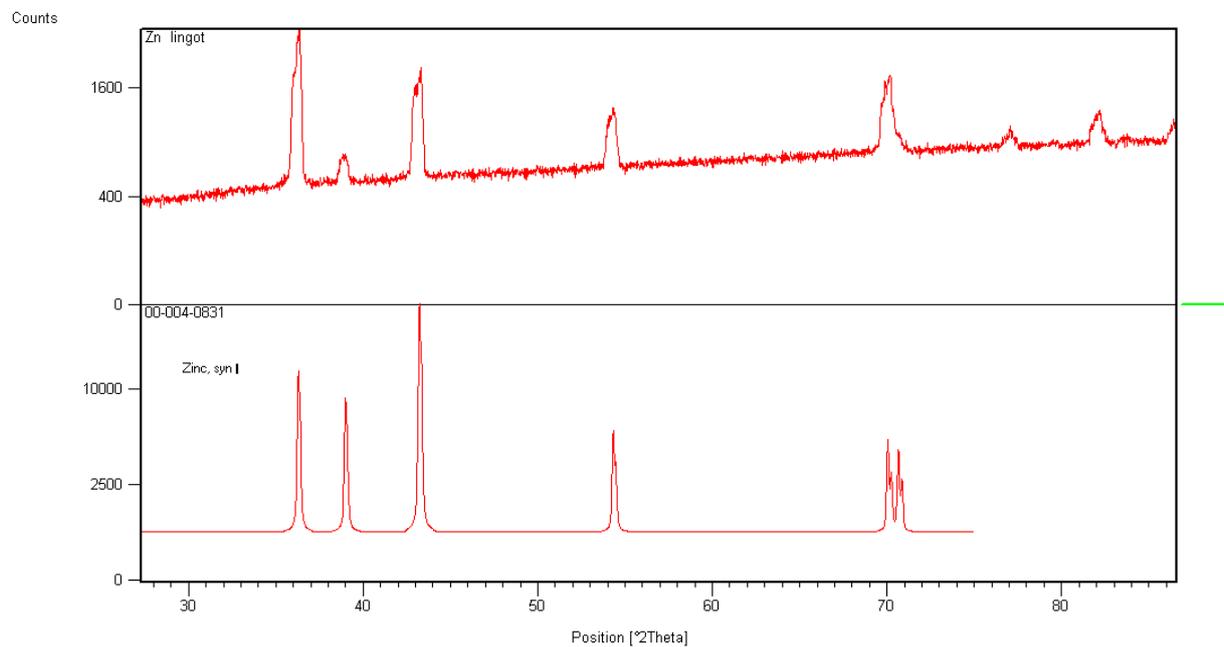


Figure A1 : Diagrammes de diffraction par RX du zinc lingot.

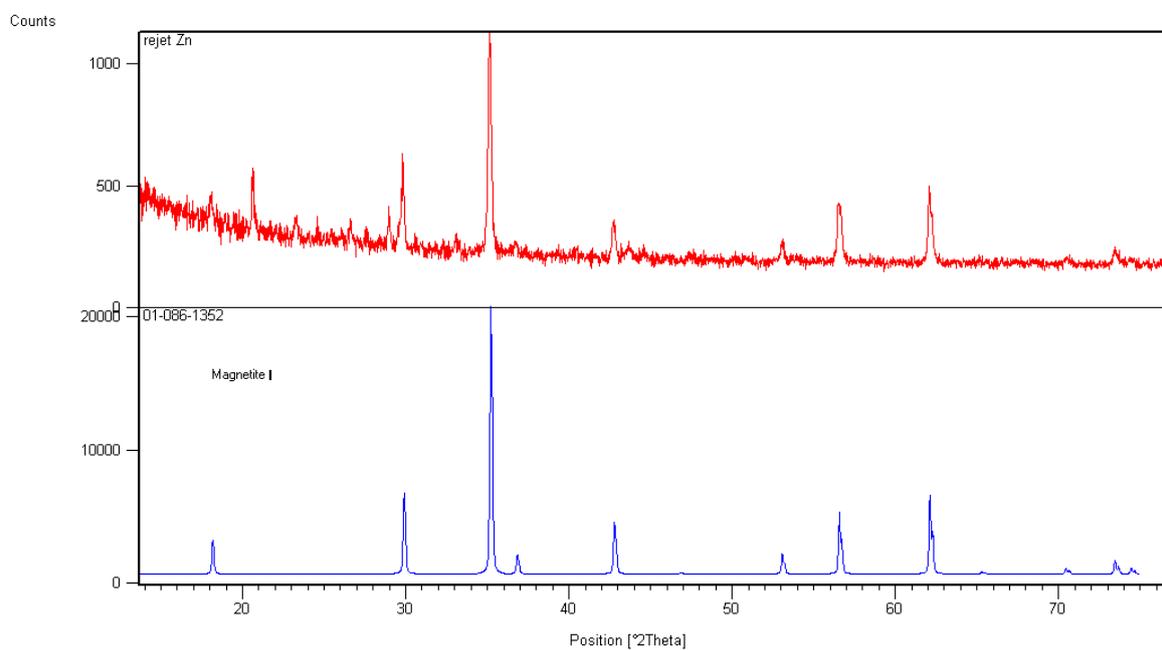


Figure A2 : Diagrammes de diffraction par RX des rejets de zinc.

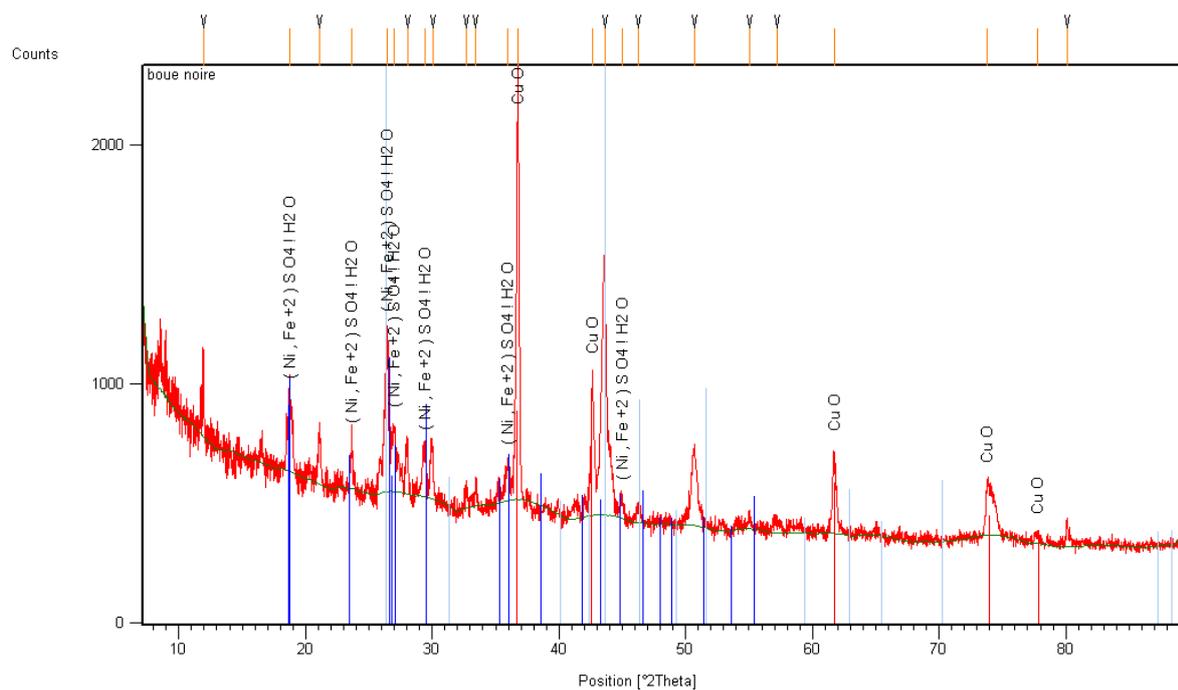


Figure A3 : Diagrammes de diffraction par RX des boues noires.

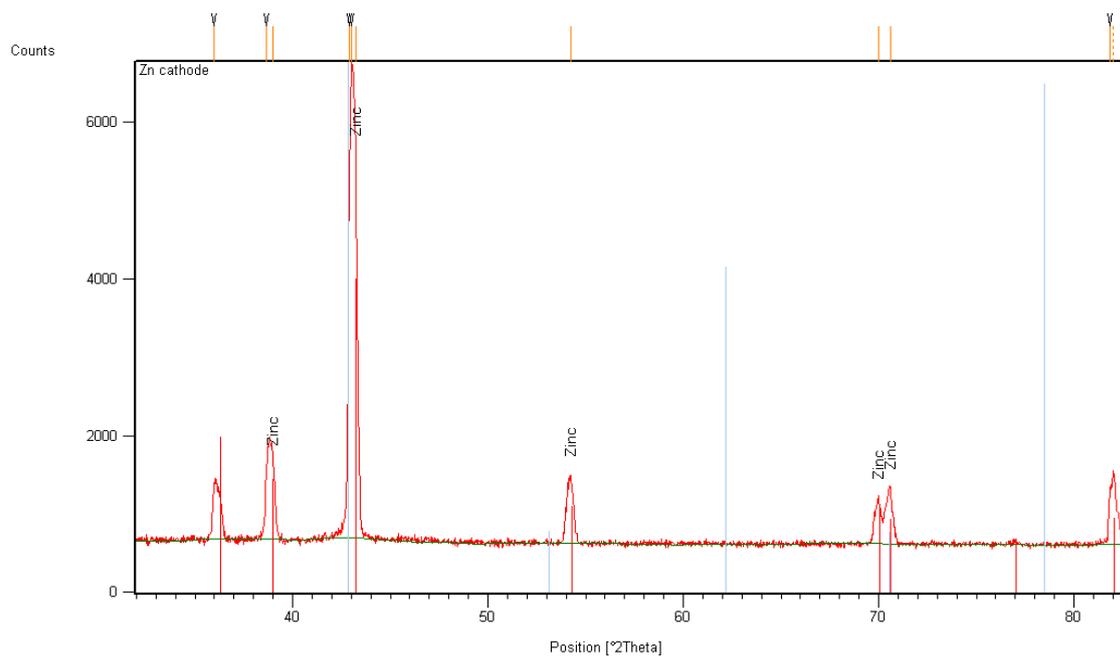


Figure A4 : Diagrammes de diffraction par RX du zinc cathode.

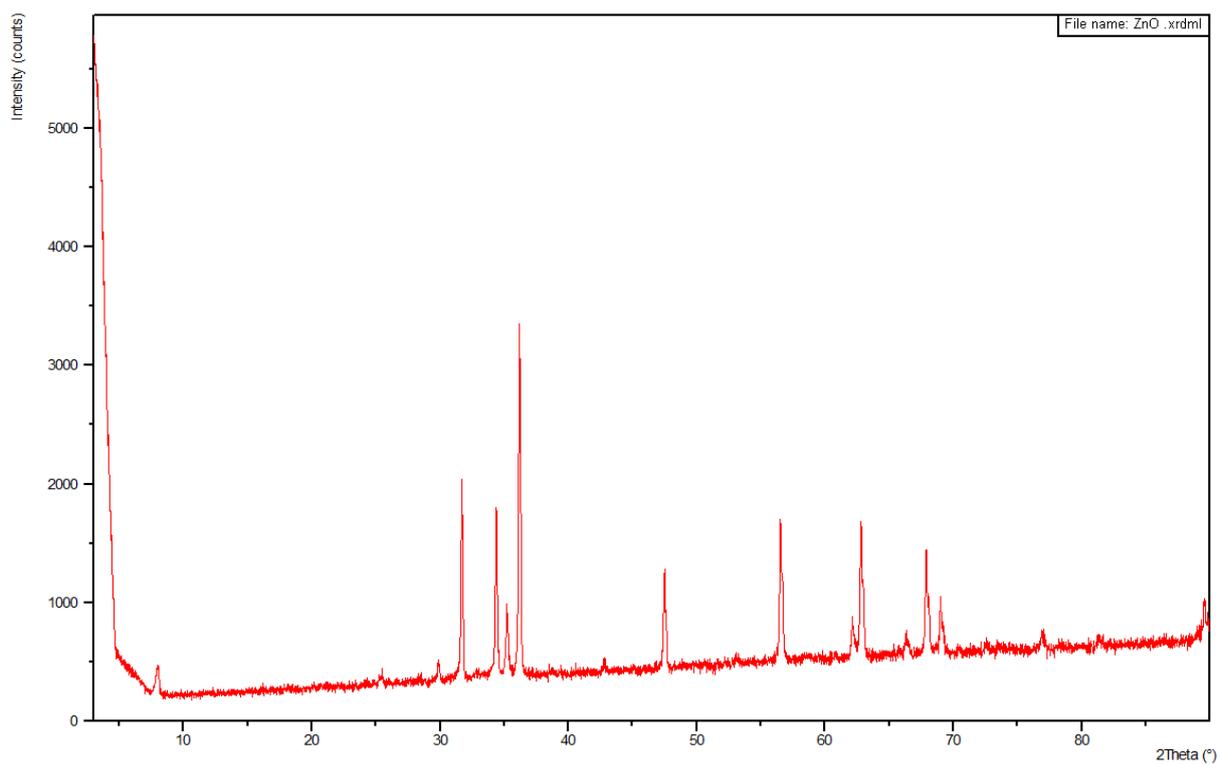


Figure A5 : Diagrammes de diffraction par RX du grillé de lixiviation.

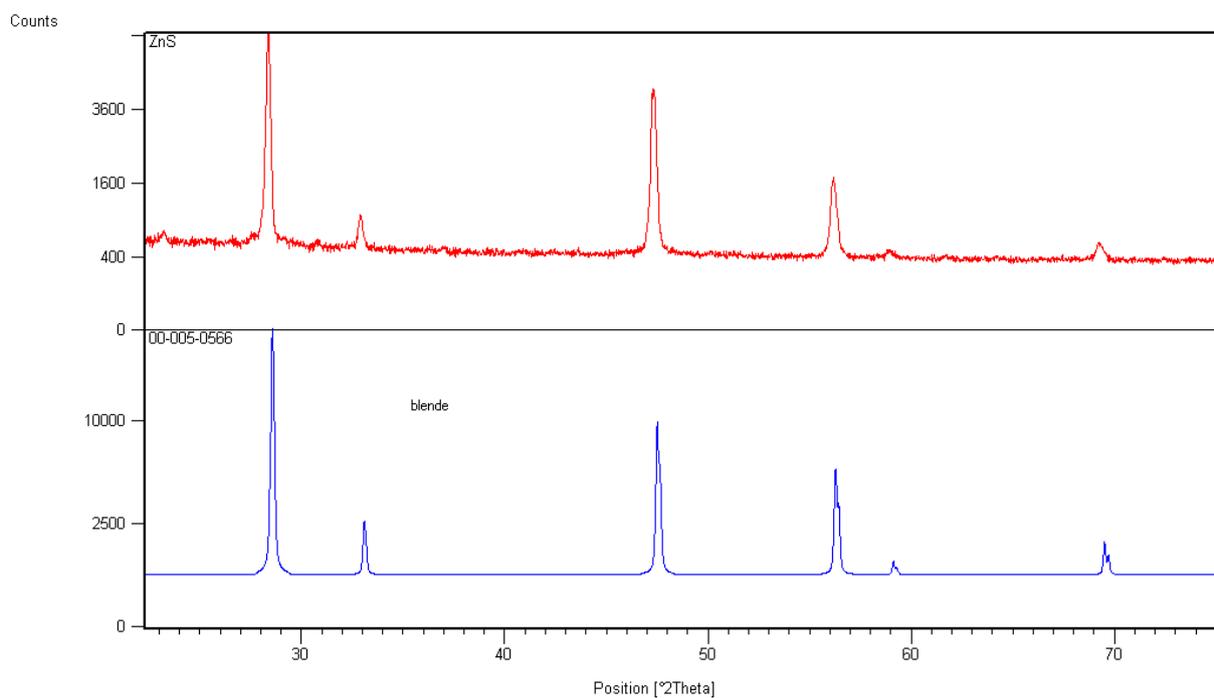


Figure A6 : Diagrammes de diffraction par RX de la blende.

Résumé

Le travail dans le cadre de ce projet consiste à extraire le zinc de la blende (ZnS) venue du Pérou par hydrométallurgie, d'où la composition de la matière première a montré plusieurs éléments dont le zinc avec une teneur de 50 à 54 %.

Nous sommes intéressés dans ce projet à suivre les étapes d'extraction du zinc. Cette extraction dépend de plusieurs paramètres, dont les principaux sont le grillage, la lixiviation, la purification et l'électrolyse, le zinc obtenu après l'extraction peut aller jusqu'à 99.995 % de pureté.

Les résultats d'analyse ont montré qu'après chaque étape une partie des impuretés qui diminuent le rendement et la qualité du zinc produit s'élimine, les éléments restant se trouvent en état de trace.

Mots clés : blende, hydrométallurgie, grillage, lixiviation, purification, électrolyse, impuretés.

Abstract

Work within the framework of this project consists in extract zinc from sphalerite (ZnS) came from Peru hydrometallurgy , where the composition of the raw material showed several elements including zinc with a content of 50 to 54%.

We are interested in this project to follow the zinc extraction steps. This extraction depends on several factors , the main ones being the roasting, leaching , purification and electrolysis , zinc obtained after the extraction of up to 99.995 % purity.

The analysis results showed that after each stage of the impurities that reduce the yield and quality of the zinc produced is removed, the remaining elements are found in traces

Keywords: sphalerite, hydrometallurgy, roasting, leaching, purification, electrolysis, impurities.