

## VALORISATION DU ZINC DES REJETS SOLIDES DE L'INDUSTRIE HYDROMETALLURGIQUE PAR PROCÉDE DE GOETHITE

A. AMARA, M. HADJEL, A. BENMOUSSAT

Laboratoire de la Pysico-Chimie des Matériaux Catalyse et Environnement  
Université des Sciences et de la Technologie – Oran - Algérie

Reçu le 22/01/2010 – Accepté le 16/11/2010

### Résumé

L'objet de cette étude consiste en l'élimination du fer sous forme de Goethite. Les différentes étapes de la précipitation du fer sous forme de Goethite ont été étudiées.

Les influences de la concentration d'acide sulfurique utilisé pour la mise en solution des ferrites de zinc, la température et du temps de contact ont été examinées.

Le procédé Goethite développé a été appliqué sur des solutions de lixiviation de zinc d'usine d'électrolyse de zinc ALZINC de Ghazaouet pour l'élimination du fer.

**Mots clés :** Fer, Goethite, DRX, FTIR, résidu, lixiviation

### Abstract

The object of this study is to precipitate iron in Goethite form. The various stages of the precipitation were studied and characterized by DRX and FTIR methods.

The influences of the sulphuric concentration of acid used for the setting in solution of zinc ferrites, the temperature and the time of contact have been also studied.

The Goethite process developed has been applied to remove iron contained in leaching solution of zinc residue.

**Keywords :** Iron, Goethite, DRX, FTIR, residue, leaching.

### ملخص

الغرض من هذه الدراسة هو ترسب الحديد علي شكل قوتيت واسترجاع الزنك في المحلول. مختلف مراحل ترسب الحديد قد درست: تأثيرات تركيز حمض الكبريتيك لفسخ الحديد و الزنك، درجة حرارة الترسيب ووقت الإحتكاك بهدف إزالة الحديد من محاليل مصنع مصهر الزنك "ألزانك" بالغزوات.

**الكلمات الرئيسية:** الحديد ، قوتيت، FTIR، XRD، الإنحلال .

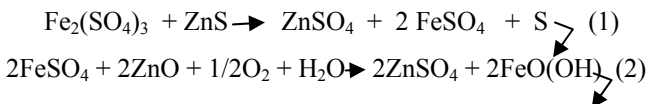
Le procédé Goethite qui consiste en la précipitation du fer est largement utilisé dans le domaine d'hydrométallurgie du zinc [1].

Des travaux de recherche ont montré que le procédé Goethite dispose d'avantages dont les principaux sont mentionnés ci-après :

- Plus faible consommation d'acide sulfurique,
- Pas d'addition de sels alcalins [2, 3],
- La Goethite peut être appliquée dans toutes les industries d'extraction de zinc qui utilise comme agent de lixiviation tout type d'acide (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub>, etc) [4],
- La Goethite produit un volume de déchets d'environ 25 à 30 % moindre que celui résultant du procédé classique axé sur la Jarosite [5],
- Le retraitement des résidus de lixiviation par le procédé de Goethite a permis de mettre au point de nouvelles techniques de valorisation du plomb et de l'argent [6],
- La précipitation du fer est opérée à une température inférieure à 100°C et une pression égale à 1 atm.
- La précipitation s'effectue par une simple filtration.

Les résidus de zinc issus de la lixiviation du minerai de zinc (ZnS) de l'unité d'électrolyse de Ghazaouet (Tlemcen) renferment une quantité importante de fer combiné avec le zinc. Les principaux constituants sont les silicates de zinc ZnSiO<sub>2</sub>, de ferrites de zinc ZnOFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (68 %) et d'aluminates de zinc ZnO.A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ces phases minéralogiques sont formées au cours de l'étape de grillage des minerais de zinc [1].

Ce procédé est basé sur la précipitation du fer sous forme de  $\alpha$ -FeO(OH). Les réactions globales de précipitation du fer à partir des ferrites de zinc sont décrites par :



Dans le présent travail, nous avons d'une part effectué des tests de mise en solution des ferrites de zinc examinant les principaux paramètres influençant la dissolution. Il s'agit de l'acidité de la solution acide composée de la solution RC (retour cellule d'électrolyse) et l'acide sulfurique, la température et le temps de réaction et d'autre part la précipitation du fer sous forme de « Goethite ».

## 1. MATERIELS ET METHODES :

Des échantillons des rejets solides ont été prélevés. Après traitement mécanique préliminaire, la composition chimique a été déterminée. Un spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme air/acétylène type *AURORA*, associé à un micro-ordinateur a été utilisé. Les mesures de poids sont données avec une précision de 10<sup>-4</sup> après étalonnage et nettoyage avant chaque mesure. Les valeurs sont reportées dans le tableau 1. La teneur en

humidité du résidu, déterminée par la méthode de mesure directe par perte de poids a été évaluée à 40,9 %.

**Tableau 1 :** Composition chimique du résidu lixiviation à traiter

Eléments	Zn	Fe %	Cd %	Cu %	Pb %
% massique	21,25	26,37	0,10	0,59	3,05

Une autre analyse chimique [1] effectuée sur le résidu a donné une composition similaire. De plus du dosage chimique du zinc et du fer, une évaluation de l'acidité de la solution RC a été effectuée et a donné [H<sup>+</sup>] =162 g/l (tableau 2).

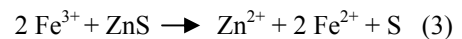
**Tableau 2 :** Composition chimique de la solution d'attaque (Retour cellules) en g/l

Zn	Cd	Cu	Fe	Pb	H <sup>+</sup>
47,54	0,00034	0,00014	0,00526	0,00176	162

Les dosages chimiques par extraction acide du zinc des rejets de boues insolubles ont été effectués par la solution acide RC et l'acide sulfurique, la concentration de l'acide sulfurique a été fixé à 160, 200, 240 et 280 g /l respectivement, la température de lessivage : 75, 80, 85 et 90°C et le temps de lixiviation a été fixé à 90, 120 et 180 min en simulant au laboratoire les conditions hydrométallurgiques du zinc par variations des paramètres d'extraction acide.

La précipitation **Goethite** a été opérée par :

- Attaque acide à chaud des résidus de lixiviation (200 g) de formule générale ZnOFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par 1000 ml de l'acide sulfurique préparé à 240 g/l pour faire dissocier les ferrites de zinc pendant 2 heures à 95°C [3].
- Réduction du fer ferrique en fer ferreux en utilisant le minerai crue ZnS comme réducteur (tableau 3), la réduction se fait d'après la réaction suivante :



**Tableau 3 :** Composition chimique de la blende crue (ZnS) utilisée pour la réduction

Eléments	Zn	S (tot)	Fe	Cd	Cu	Pb
% massique	51,10	33,25	7,61	0,13	0,28	0,64

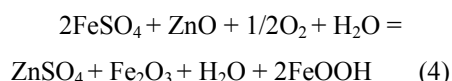
L'opération se déroule à une température entre 90 et 95°C et dure environ 4 heures. La pulpe qui contient l'excès de minerai cru, est alors filtrée et la matière non soluble est envoyée vers le grillage [3].

- Neutralisation de la solution après réduction est réalisée par addition de la calcine (tableau 4) en quantité voulue pour maintenir un pH de 1,7 à 2,5 et de 2,5 à 3,5, de sorte que le fer précipite entraînant avec lui d'autres impuretés telles que l'arsenic, le plomb et le fluor. La durée de réaction est de 4 heures et à température de 90°C. Après neutralisation, une décantation donne un résidu qui est envoyé vers la première lixiviation acide à chaud [3,7].

**Tableau 4 :** Composition chimique de la calcine (ZnO) utilisée pour la neutralisation

Eléments	Zn	Fe	Cd	Cu	Pb
% massique	59,80	8,18	0,15	0,44	0,86

- Oxydation. Hydrolyse du fer : les solutions provenant de la neutralisation sont oxydés dont on précipite le fer contenu en utilisant comme oxydant de l'oxygène de l'air nécessaire à la formation de l'oxyde de fer à une température de 90°C et d'une durée de 4 heures. La réaction de précipitation du fer par le procédé Goethite est la suite :



Dans une forme de réalisation du procédé, on applique l'oxydation et la précipitation à une solution ayant une densité pouvant aller de 1,2 à 1,5 ; une teneur en fer de 50g/l au maximum. L'oxydation est accélérée en présence d'anions de faibles quantités telles que le cuivre qui a un effet catalytique et qui se complexe avec l'ion ferrique. La solution doit contenir plus de 300 mg/l de cuivre [3,8].

Nous avons préparé deux solutions avec des différents domaines de pH (les résultats sont donnés dans le tableau 5 et nous avons opéré selon la Goethite d'essai 2.

**Tableau 5 :** Teneur en % du zinc récupéré par extraction acide et par extraction Goethite (essai 1 et 2)

Zinc récupéré %	Extraction acide	Extraction Goethite (essai 1)	Extraction Goethite (essai 2)
% massique	65,88	70,29	91,43

## 2. RESULTATS ET DISCUSSION :

L'extraction humide du zinc par lixiviation est l'opération technologique qui consiste à un passage du zinc en solution (mise en solution) qui peut se faire en milieu neutre et en milieu acide. Cette transformation n'est pas complète et il en résulte des résidus solides contenant plus de 21 % de zinc et d'autres éléments. Ces résidus peuvent contenir du zinc sous formes insolubles dans la solution aqueuse d'acide sulfurique utilisée lors des opérations hydrométallurgiques et leur présence était un obstacle à ces opérations et qui se forment lorsque le

concentré minéral est riche en fer, ce qui est souvent le cas. Il se forme des ferrites, oxydes mixtes de zinc et de fer [1,9].

Plus la concentration en fer du minéral est grande, plus la quantité des métaux qui deviennent insolubles durant le grillage est grande. Durant le processus de grillage de concentrés de zinc, le fer se combine au reste des métaux existants pour donner des composés dit « ferrites » qui répondent en général à la formule  $\text{MeOFe}_2\text{O}_3$  dans laquelle *Me* représente n'importe lesquels des métaux qui accompagnent le fer dans les concentrés [9].

Dans les résidus hydrométallurgiques, le zinc peut se trouver sous quatre formes : *ZnS* insoluble ; *Zn (ZnO)* soluble dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , insoluble dans l'eau ; *Zn (ZnSO}\_4)* soluble dans l'eau ; *ZnO.Fe}\_2\text{O}\_3* Ferrites de zinc insolubles dans les conditions normales.

Ces formes de zinc, principalement la dernière forme sont souvent difficiles pour extraire le zinc en solution par le procédé de double lixiviation. Il sera nécessaire de compléter l'extraction humide par un autre procédé tel que les procédés Jarosite, Goethite ou Hématite qui consiste à former un complexe de fer facilement filtrable.

Nous sommes intéressés dans ce travail, à l'extraction du zinc à partir des résidus solides de lixiviation ou un taux de 91,43 % a été obtenu en opérant par extraction acide en utilisant la solution de retour des cellules d'électrolyse RC l'acide sulfurique ainsi la précipitation du fer sous forme de « Goethite ».

Les autres éléments contenus dans le rejet solide peuvent être extrait également en choisissant des méthodes adéquats tel que la diffusion membranaire ou autre, feront l'objet d'étude à l'avenir permettant de neutraliser les rejets et faire retourner dans la nature toute la masse restante ou non transformée sans risque de pollution après extraction totale des éléments nocifs en appliquant les normes en vigueur pour les rejets solides (teneurs admissibles).

### 2.1. Extraction acide du zinc à partir des résidus de lixiviation :

La méthode d'extraction acide du Zinc des résidus solides de lixiviation a montré que l'extraction de zinc en solution dépend de nombreux paramètres dont la nature des corps chimiques présents dans le résidu solide, le pH du milieu réactionnel, la température, le temps de réaction et la méthode d'extraction.

### 2.2. Influence de l'Acidité

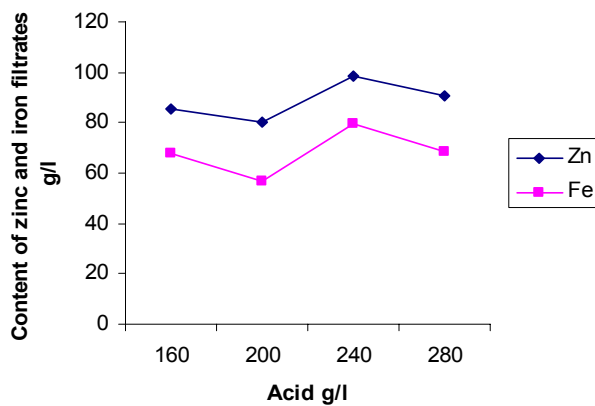
En faisant varier l'acidité de la solution acide composée de la solution RC et l'acide sulfurique, nous avons obtenu le maximum de dissolution à 240 g/l. Les résultats ont montré (figure 1) une bonne solubilité de zinc dans la solution, cette solubilité peut atteindre 98,34 g/l pour une concentration de 240 g/l d'acide sulfurique qui correspond à 79,26 g/l de fer à 90°C (tableau 6). De même, on remarque la dissolution très élevée de ferrite de zinc et le zinc augmente en solution avec l'augmentation de la

concentration de l'acide sulfurique utilisé et moins les pertes en zinc dans les résidus.

D'après la courbe (figure 1), pour des concentrations inférieures à 240 g/l (160-240 g/l) l'extraction augmente et passe par un maximum puis diminue pour des concentrations comprises entre (240-280 g/l).

**Tableau 6 :** Teneur en zinc et en fer dans le filtrat et résidu après dissolution acide par la solution RC en fonction d'acidité (temps 120 min et température 90°C)

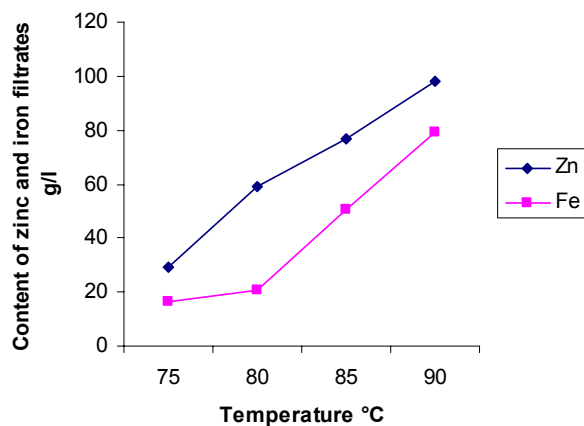
Acidité		160	200	240	280
Teneur en zinc dans le résidu %		9,42	8,92	6,71	7,94
Teneur en zinc dans le filtrat (g/l)	Zn	85,7	79,9	98,34	90,6
	Fe	68,12	56,74	79,26	68,2



**Figure 1 :** Teneur en Zinc et Fer (g/l) en fonction de l'acidité à 120 min.

### 2.3. Influence de la température

Des essais de variation de température dans l'intervalle 75 à 90°C ont montré que les teneurs en zinc dans le résidu sont faibles lorsque la température augmente (figure 2).



**Figure 2 :** Teneur en Zinc et Fer (g/l) en fonction de la température à 120 min et une acidité de 240 g/l.

Des concentrations de zinc dans le filtrat maximales 98,34 g/l ont été obtenues pour une température maximale de 90°C pour un temps d'immersion de 120 min. Des essais avec la même température et un temps prolongé à 180 min ont montré une diminution des concentrations en zinc dans la solution ZnSO<sub>4</sub> en raison de la redissolution des éléments indésirables (tableau 7).

**Tableau 7 :** Teneur en zinc et en fer dans le filtrat et résidu après dissolution acide par la solution RC en fonction la température (temps 120 min et à 240 g/l d'acidité)

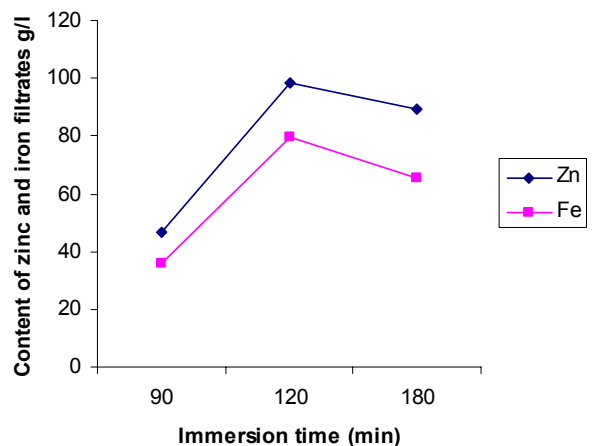
Température°C		75	80	85	90
Teneur en zinc dans le résidu %		11,2	9,42	8,62	6,71
Teneur en zinc dans le filtrat (g/l)	Zn	29,1	59,21	76,7	98,34
	Fe	16,2	20,41	50,4	79,26

### 2.4. Influence du temps d'immersion

Des essais de récupération du zinc par la méthode acide par variation du temps d'immersion dans l'intervalle (90 – 180 min) et la température (75 – 90°C) ont montré que l'augmentation du temps d'immersion diminue le rendement du zinc quelle que soit la valeur de la température dans l'intervalle choisi (tableau 8 et figure 3).

**Tableau 8 :** Teneur en zinc et en fer dans le filtrat et résidu après dissolution acide par la solution RC en fonction du temps d'immersion (température 90°C et à 240 g/l d'acidité)

Temps d'immersion (min)		90	120	180
Teneur en zinc dans le résidu %		9,22	6,71	7,99
Teneur en zinc dans le filtrat (g/l)	Zn	46,37	98,34	89,16
	Fe	35,6	79,34	65,34



**Figure 3 :** Teneur en Zinc % en fonction du temps à 90°C

Au vu de ces résultats, malgré les variations des paramètres d'extraction, le taux d'extraction du zinc des résidus de cémentes de ferrites de zinc, estimé à 65,88 % reste insuffisant en raison de la présence du fer et des éléments indésirables qui passent en solution. Nous avons développé un procédé complémentaire par précipitation du fer éliminant toutes les impuretés avant l'électrolyse du zinc sous forme d'un composé complexe à base de fer appelé « Goethite », hydroxyde de fer facilement filtrable.

### 2.5. Méthode par précipitation Goethite

L'extraction du zinc par procédé acide reste insuffisante où des quantités de zinc restent encore dans les boues. Pour cela nous avons développé un procédé complémentaire dit "Goethite" qui consiste à précipiter le fer et les éléments indésirables sous forme de complexe insoluble et qui sont contenus dans la solution de ZnSO<sub>4</sub>.

#### 1<sup>ère</sup> phase

L'expérience (lixiviation subséquente) consiste à attaquer une quantité de résidu (200g) par un litre d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 240 g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> préalablement préparée à partir de l'acide de retour provenant des cuves dans lesquelles est effectué l'électrolyse du sulfate de zinc et de l'acide concentré. Le tableau 9 présente les analyses des différents produits de la première phase.

**Tableau 9 :** analyses des différents produits 1<sup>er</sup> phase

éléments	Solution après mise en solution g/l	Résidu après mise en solution %	Solution finale g/l	Résidu plombeux %
Zn (tot)	91,80	8,62	35,26	4,74
Fe (tot)	58,50	5,68	6,01	2,72
Pb	0,00013	4,45	0,00163	9,81
Cd	0,0005	0,03	0,01647	0,02
Cu	1,523	0,16	0,1225	0,02
Ag	0,000091	0,0205	0,00013	0,041
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	125	-	129	-

Selon ces résultats (tableau 9), la solubilité du zinc entraîne également la solubilité du fer où les teneurs maximales dans les filtrats sont respectivement 91,8 g/l et 58,5 g/l, ce qui a entraîné une nette diminution des teneurs en zinc et en fer dans les résidus respectivement 8,62 % et 5,68 %, soit un taux de récupération en résidu de 59,63 % en première mise en solution.

Les quantités d'éléments indésirables tels que plomb, cadmium et argent diminuent en solution et augmentent en résidus. On remarque une légère augmentation du cuivre qu'il peut être était emprisonnés dans les ferrites de zinc en solution et leurs diminutions dans les résidus.

Les résultats de la deuxième mise en solution montrent que le taux d'extraction du zinc a été amélioré à partir du traitement de résidu de 8,62 % de la première mise en solution qui passe à 4,74 % et un taux de 35,26g/l en solution. Les éléments fer, cuivre, cadmium et argent sont

de faibles concentrations en solution et résidu ainsi un taux valorisable en plomb, soit 9,81 %, appelé résidu plombeux.

#### 2<sup>ème</sup> phase

Le filtrat de la première phase subit une réduction du fer ferrique en fer ferreux par l'addition de la blende crue.

Le tableau 10 présente les résultats de la phase de réduction du fer ferrique en fer ferreux et qui indiquent une légère diminution de 10 g/l de zinc en solution et 7,37 % dans le résidu. On remarque aussi une légère augmentation des éléments plomb, cadmium et l'arsenic en résidu et en solution due à la blende crue utilisée pour la réduction.

**Tableau 10 :** Analyse des différents produits de 2<sup>ème</sup> phase

Eléments	Solution après réduction g/l	Résidu sulfureux %
Zn (tot)	81,80	7,34
S (tot)	0,41159	36,73
Fe (tot)	54,30	9,09
Fe <sup>2+</sup>	38,54	-
Pb	0,00056	0,04
Cd	0,01179	0,015
Cu	1,241	0,06
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	128	-

Concernant le fer, une diminution minime de 4,2g/l de fer total en solution et une augmentation de 0,15 à 38,54 g/l en fer ferreux.

Le rendement de réduction du fer ferrique en fer ferreux étant de 70,97 %.

#### 3<sup>ème</sup> phase

Cette phase consiste à abaisser l'acidité du filtrat après réduction utilisant la calcine (ZnO) comme un agent de neutralisation, le pH doit être maintenue entre 1,7-2,5 et 2,5-3,5.

Les résultats (tableau 11) montrent que le taux de solubilité du zinc en solution est de 157,60 et 136,70 g/l respectivement pour le premier et le deuxième intervalle de pH et celle du fer 9,22 g/l et 25,10 g/l. On a obtenu des taux élevés en zinc 27,14 % et 28,12 % pour les deux intervalles de pH, dû à la mauvaise dissolution de la calcine par suite des valeurs de pH d'acidité faible.

**Tableau 11 :** Analyse des différents produits de 3<sup>ème</sup> phase

Eléments	(1)	(2)	(3)	(4)
Zn (tot)	136,70	27,14	157,60	28,12
Fe (tot)	9,22	9,32	25,10	20,90
Fe <sup>2+</sup>	3,66	-	15,46	-
Pb	0,00033	0,94	0,00094	0,88
Cd	0,1845	0,33	0,150	0,452
Cu	1,170	1,82	1,628	1,642
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	-	0	-

Analyte	Goethite % (Essai 1)	Goethite % (Essai 2)
Zn	6,349	1,77
Fe	30,36	42,50
Pb	0,062	0,053
Cr	0,053	0,025
Cu	0,143	0,325
Cd	0	0
Co	0,002	0,002

- (1) Solution après neutralisation essai 1 en g/l ;  
 (2) Résidu après neutralisation essai 1 en % ;  
 (3) Solution après neutralisation essai 2 en g/l ;  
 (4) Résidu après neutralisation essai 2 en %.

Les éléments indésirables tels que le plomb ou l'arsenic, cadmium, cuivre et l'argent ont des valeurs variables, diminution pour le plomb et augmentation pour les autres en solution et en résidu.

#### 4<sup>ème</sup> phase

La dernière étape consiste à oxyder le filtrat précédent par l'oxygène de l'air. Les résultats sont portés dans le tableau (12).

**Tableau 12 :** Analyses des différents produits de 4<sup>ème</sup> phase

Eléments	(1)	(2)	(3)	(4)
Zn (tot)	72,70	95,21	6,67	1,87
Fe (tot)	1,94	0,919	28,80	48,22
Pb	0,00021	0,00077	0,02	0,01
Cd	0,1631	0,136	0,086	0,02
Cu	0,963	0,774	0,32	0,29
As	-	0,00042	-	0,0084
Ag	0,00076	0,00009	0,043	0,01

- (1) Solution après oxydation 1 en g/l ;  
 (2) Solution après oxydation 2 en g/l ;  
 (3) Précipité de fer 1 en % ;  
 (4) Précipité de fer 2 en %.

## 2.6. Spectrométrie d'émission plasma à couplage inductif

Les résultats des précipités de fer ont été confirmés par la spectrométrie d'émission atomique par torche à plasma inductif. Les mesures ont été réalisées sur un appareil OPTIMA 2000 DV.

On a obtenu deux précipités selon les intervalles de pH et qui feront l'objet de caractérisation dans le paragraphe suivant (absorption atomique, Infrarouge à transformée de Fourier). La solution finale contenant du zinc en solution retournera à la phase de la lixiviation neutre.

Les résultats d'après les analyses par absorption atomique (tableau 12) ont donné les teneurs en zinc et en fer respectivement en résidu et en solution pour le premier intervalle de pH et le second : précipité de couleur jaune foncée, 6,67 % et 72,7 g/l en zinc et 28,80 % et 1,94 g/l

en fer, précipité de couleur rouge : 1,87 % et 95,21 g/l en zinc et 48,22 % et 0,919 g/l en fer. Ces résultats ont été confirmés par analyse des résidus par la spectrométrie d'émission plasma à couplage inductif (tableau 13) où les teneurs sont : 6,34 % et 1,77 % pour le zinc et 30,36 % et 42,50 % pour le fer.

**Tableau 13 :** Analyse des différents éléments présents dans les précipités de Goethite (essais 1 et 2)

La comparaison des résultats pour les deux intervalles montrent que le rendement d'extraction du zinc est meilleur dans un pH compris entre 2,5 et 3,5, soit 91,43 %.

La phase de précipitation du fer est caractérisée par l'élimination de certaines impuretés, comme le plomb, cadmium, cuivre l'arsenic et l'argent.

## 2.7. Caractérisations des Goethites :

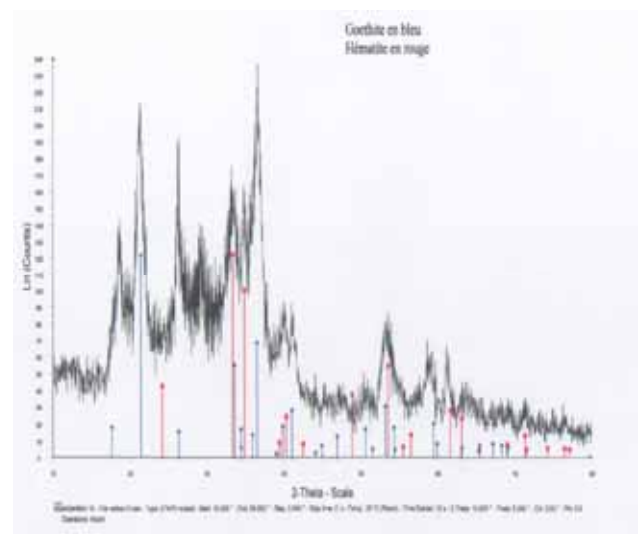
Les Goethites obtenues dans différentes conditions de précipitation sont lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée puis séchées à une température de 110°C.

L'identification des Goethites est effectuée par diffraction aux rayons X de type Bruker D5005, Celui-ci est constitué d'une anode de cuivre ( $\lambda_{K\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$ ) et d'un monochromateur arrière en graphite qui permet l'élimination du rayonnement  $K\beta$  et de la fluorescence éventuelle et l'infrarouge à transformée de Fourier de type JASCO modèle 4200 (A).

### 2.7.1. Analyse de la Goethite $1,7 \geq \text{PH} \leq 2,5$

#### \* Diffraction des rayons x

Les pics expérimentaux les plus intenses ont été comparés avec la référence standard **29-0713** correspondant à une Goethite, ainsi la présence des traces d'hématite comparées avec la référence standard **33-0664** (figure 4).



**Figure 4 :** Diffractogramme RX Goethite  $1,7 \geq \text{PH} \leq 2,5$

#### \* Infra rouge à transformée de Fourier :

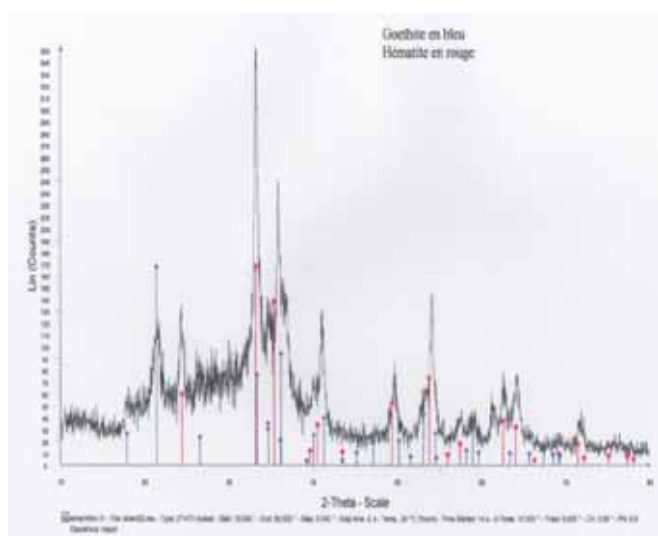
La figure 5 présente des bandes d'absorption de la Goethite à 1143,58 et 983,518  $\text{cm}^{-1}$  selon [10], une bande de déformation en dehors de plan des hydroxyles ( $\gamma\text{-Fe-O-H}$ ) à 789,70  $\text{cm}^{-1}$  [11]; à 898,66  $\text{cm}^{-1}$  et à 1621,84  $\text{cm}^{-1}$  selon [12]; à 627,716  $\text{cm}^{-1}$  comme cela a été rapporté par [13], à 417,513  $\text{cm}^{-1}$  selon [11].

- Des bandes d'intensité moyenne observée vers 467,653 et 445,476  $\text{cm}^{-1}$  correspond à des bandes d'absorptions caractéristiques d'Hématite [11].

### 2.7.2. Analyse de la Goethite 2,5 $\geq$ pH $\leq$ 3,5

#### \* Diffraction des rayons x

Les pics expérimentaux les plus intenses ont été comparés avec la référence standard **33-0664** correspondant à l'Hématite, ainsi la présence des traces de Goethite comparés avec la référence standard **29-0713** (figure 6).



**Figure 6 :** Diffractogramme RX Goethite 2,5  $\geq$  pH  $\leq$  3,5

#### \* Infra rouge à transformée de Fourier :

La figure 7 présente des bandes d'absorptions relatives à la Goethite à 1135,87  $\text{cm}^{-1}$ , 1213  $\text{cm}^{-1}$  selon [10]; à 796,45  $\text{cm}^{-1}$  selon [11], à 889,98  $\text{cm}^{-1}$  et à 1622,8  $\text{cm}^{-1}$  selon [12]; à 604,476  $\text{cm}^{-1}$  selon [14], à 541,899; 457,047 et 427,155  $\text{cm}^{-1}$  selon Ruan et al. [11].

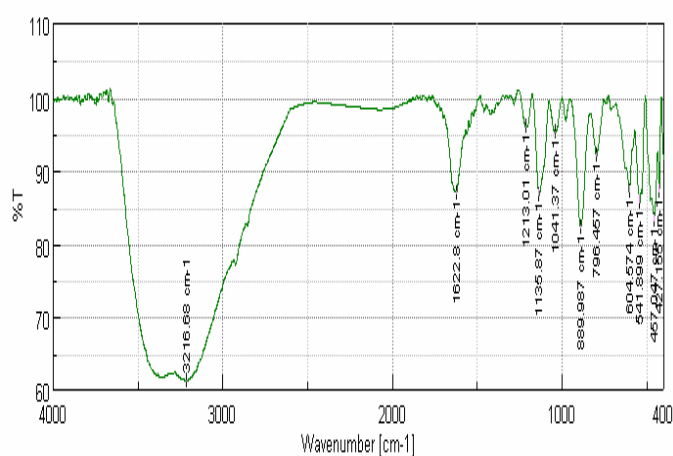
Des bandes d'intensité moyenne à 541,899 et 457,047  $\text{cm}^{-1}$  relatives au composé Hématite, ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature [15].

On pourra conclure d'après ces résultats, que les composés solides synthétisés correspondent à la Goethite et l'Hématite avec des proportions différentes selon les intervalles de pH. La proportion de Goethite est élevée dans le premier intervalle de pH (1,7  $\geq$  pH  $\leq$  2,5) par rapport au second. Ce phénomène peut être expliqué du fait qu'à cet intervalle de pH est favorable à la précipitation solide de la Goethite jusqu'à 2,5. Au-delà de cette valeur, on a remarqué un changement de couleur de jaune brun à rouge caractéristique de la précipitation de l'Hématite où le pH est favorable à sa formation.

## CONCLUSION

La présente étude nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Comme cela était déjà prévu et au vu des résultats obtenus de précipitation du fer à partir des solutions de lixiviation de zinc, la Goethite précipitée à un pH entre 2,5 et 3,5 est retenu comparativement à la Goethite précipitée à un pH entre 1,7 et 2,5.
- Les phases majoritaires identifiées sont la Goethite et l'hématite avec des proportions différentes selon l'intervalle de pH choisi. La proportion en Goethite est importante pour l'intervalle de pH inférieur à 2,5. La Goethite est de couleur jaune foncée avec un taux d'extraction de 70,29 %. Le précipité d'essai 2 a mis en évidence l'obtention des phases majoritaires de la structure d'Hématite, de couleur rouge avec un taux d'extraction de 91,43 %. La formation de cette phase est due au pH du milieu réactionnel qui a favorisé la transformation de la Goethite lors l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique au cours du traitement tout en piégeant que 1,82 % de zinc dans le précipité de fer.
- Le procédé Goethite précipitée à un pH entre 2,5 et 3,5 ; appliqué sur les solutions de lixiviation de zinc a permis l'élimination de 95 % du fer.



**Figure 7 :** Spectre FTIR Goethite 2,5  $\geq$  pH  $\leq$  3,5

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Bendjebbour. A, Benmoussat. A, « Influence des ferrites de zinc sur l'accumulation des rejets solides de lixiviats », communication science et technologie, janvier (2008).
- [2] Gupta. C. K, Mukherjee T. K, « Hydro-metallurgy in Extraction Processes », édition CRC press, (1990).
- [3] Amara. A, Hadjel. M, Benmoussat .A, « Étude sur la valorisation du zinc des rejets solides de lixiviation dans l'hydrométallurgie du zinc par le procédé de Goethite », Université des sciences et de technologies d'Oran mémoire de magister, juin (2009).
- [4] Davey. P.T, Scott T.R, « removal of iron from leach liquors by the "Goethite" process », Hydrometallurgy, (1976), p 25-33.

- [5] Piga. L, Stoppa. L, Massidda. R, « Recycling of industrial goethite wastes by thermal treatment », *Resources, Conservation and Recycling*, (1995), 14, p 11-20.
- [6] Guide technique d'usine d'hydrométallurgie de zinc, Balen, veille montagne, Belgique (1969).
- [7] Karavasteva. M, « Effect of certain surfactants on the leaching and precipitation processes in zinc ferrite residue treatment », *Mineral Processing and Extractive*, 30, April (2009), p 122 – 135.
- [8] Not Christelle, thèse doctorale de l'université du Québec à Montréal, Mars (2006).
- [9] Chegrouche. S, Bensmaili. A, Aknoun. A, Mellah. A, « Application du procédé jarosite pour l'élimination du fer contenu dans les résidus de zinc de l'unité d'électrolyse de Ghazaouet (Tlemcen) », *revue de Constantine* (2000).
- [10] Prasad. P.S.R, Shiva Prasad. K, Krishna Chaitanya. V, Babu. E.V.S.S.K, Sreedhar. B, Ramana Murthy. S, « In situ FTIR study on the dehydration of natural goethite », *Journal of Asian Earth Sciences*, 27, 503–511, 2006.
- [11] Ruan. H.D, Frost. R.L, Klopogge. J.T, Duong. L, « Infrared spectroscopy of goethite dehydroxylation : III. FT-IR microscopy of in situ study of the thermal transformation of goethite to hematite », *Spectrochimica Acta Part A*, (2002), 58, p 967–981.
- [12] Boily Jean-Francois, Felmy Andrew .R, « On the protonation of oxo- and hydroxo-groups of the goethite ( $\alpha$ -FeOOH) surface : A FTIR spectroscopic investigation of surface O–H stretching vibrations », *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, (2008), p 3338–3357.
- [13] Luiz Oliveira. C.A, Teodorico Ramalho .C, Eugênio Souza. F, Maraísa Gonçalves, Diana Oliveira. Q.L, Márcio Pereira. C, José Fabris. D, « Catalytic properties of goethite prepared in the presence of Nb on oxidation reactions in water : Computational and experimental studies applied Catalysis B : Environmental », *Volume 83, Issues 3-4, September (2008)*, p169-176.
- [14] Verdonck. L, Hoste. S, Roelandt. F.F, Van Der Kelen. G.P, « Normal coordinate analysis of  $\alpha$ -FeOOH – a molecular approach », *Journal of Molecular Structure*, 79, (1982), p 273-279.
- [15] Namduri. H, Nasrazadani. S, « Quantitative analysis of iron oxides using Fourier transform infrared spectrophotometry », *Corrosion Science*, 50, (2008), p 2493–2497.