

# Influence des ferrites de zinc sur l'accumulation des Rejets solides de lixiviats

A. Benmoussat<sup>1</sup>, A. Bendjebbour<sup>1</sup> et M. Hadjel<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Material sciences laboratory, Faculty of the Engineering, Abou Bekr Belkaid University of Tlemcen, BP 230 – chetouan – 13000 – Tlemcen – ALGERIA, E-Mail: [abbenmoussa@gmail.com](mailto:abbenmoussa@gmail.com)

<sup>2</sup> Material physicochemical laboratory, Chemical department of Sciences Faculty, University of Sciences and Technology – (USTO-MB) - BP 1505, Oran 31000 – ALGERIA

## Abstract

*The not transformed solid rejection by accumulated storage at free air of ZnO leaching operation in zinc refineries constitutes a threat for the natural environment. Muds contain more than twenty four chemical elements to variable proportions. The most significant are iron and zinc. In this work we consider residues treatment as the technical solution for residues accumulation problems. Delocalization or buried storage even under insulated membrane cannot constitute environmental protection. Zinc was recovered from the solid residue more than rate of 13 % by setting in acid solution and iron elimination by jarosite precipitation under insoluble complex form*

**Key words:** Solid Rejections – Environment – acid Treatment – storage – chemical analysis - Jarosite process

## Résumé

*L'accumulation par stockage à l'air libre des rejets solides non transformées lors de l'opération de lixiviation de ZnO dans les raffineries de zinc constitue une menace pour l'environnement naturel. Ces boues contiennent plus de vingt quatre éléments chimiques à des proportions variables dont les plus importants sont le fer et le zinc. Le traitement de ces résidus est la solution envisagée dans ce projet car la délocalisation ou le stockage enfouis déjà entrepris même sous isolation membranaire ne peuvent constituer de protection de l'environnement. Le zinc a été récupéré sur le résidu avec un taux de plus de 13 % par mise en solution acide et élimination du fer par précipitation jarosite sous forme de complexe insoluble.*

**Mots clés :** Rejets solides – Environnement – Traitement acide – stockage – analyse chimique procédé Jarosite

## 1. Introduction

Le procédé d'extraction du zinc par hydrométallurgie comporte après grillage de la blende, les opérations de lixiviation [1] dont le but est de solubiliser le zinc sous forme  $ZnSO_4$  par dissolution acide  $H_2SO_4$  qui par dépôt électrolytique donnera le zinc solide purifié [2]. Depuis 1974, date d'entrée en production de la raffinerie de zinc (Algérie), les insolubles de lixiviation et de purification de la solution électrolytique sont stockés à l'air libre à proximité du littoral de la Méditerranée. Des analyses [3] effectuées sur les boues stockées ont montrés une composition diversifiée d'éléments chimiques à des proportions variables dont les plus importants sont le fer 30% et le zinc 23 % existant sous plusieurs formes particulièrement en ferrites de zinc. Le cuivre et le cadmium dont les

teneurs sont inférieures à 1 % ont été extraits de la boue pour une éventuelle commercialisation. Les métaux lourds, tel que le plomb  $\approx 5$  %, contenus dans les boues de stockage constituent une source de pollution de l'environnement naturel, particulièrement du littoral marin et de la nappe phréatique. En 2001, la gestion des déchets spéciaux s'est concrétisée par la réalisation du premier bassin de stockage des rejets solides par enfouissement isolé en membrane polymère conformément aux normes en vigueur. Un deuxième centre d'enfouissement est en cours de réalisation pour délocaliser les boues stockées sur la falaise et estimées à plus de 400 000 t.

Ce type de stockage ne peut constituer une protection de l'environnement, c'est pourquoi nous avons entrepris dans cette étude le traitement des résidus par les procédés chimiques et mécaniques comme une solution

technique apportée au problème de stockage des rejets de lixiviation. Vu la diversité des éléments contenus dans la boue, nous sommes intéressés à l'extraction du zinc où un taux de 65% a été obtenu en opérant par extraction acide en utilisant la solution RC de retour des cellules d'électrolyse et précipitation du fer par procédé jarosite. Les autres éléments contenus dans le rejet solide peuvent être extraits également en choisissant des méthodes adéquates, telle que la diffusion membranaire ou autre, permettant de neutraliser les rejets et de 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. Matériels et méthodes

Des échantillons des rejets solides de lixiviation ont été prélevés. Après traitement mécanique préliminaire, la composition chimique a été déterminée. Un spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme type Perkin Elmer 300, associé à un micro-ordinateur a été utilisé. Les mesures de poids sont données avec une précision de  $10^{-4}$  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 41.3%. Une autre analyse chimique [4] effectuée sur le résidu a donné une composition similaire. En plus du dosage chimique du zinc et du fer, une évaluation de l'acidité de la solution RC a été effectuée et a donné  $[H^+] = 158$  g/l.

Les dosages chimiques par extraction acide du zinc des rejets de boues insolubles ont été effectués par la solution acide RC en simulant au laboratoire les conditions hydro métallurgiques du zinc par variations des paramètres d'extraction acide.

La précipitation Jarosite a été opérée par l'introduction de cation monovalent  $NH_4^+$  à pH  $\approx 1.5$  et une température  $\approx 90^\circ C - 98^\circ C$  afin de séparer le fer de la solution de zinc. Nous avons préparé trois solutions avec des quantités variables de réactifs jarosite [6] et nous avons opérés selon Jarosite B

Tableau 1: Composition chimique du rejet solide de lixiviation

Zn %	Zn(H <sub>2</sub> O) %	Zn(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) %	Fe %	Cd %	Cu %	Pb %
20.70	6.04	11.6	27.99	0.10	0.70	4.48

Tableau 2 Composition chimique partielle du concentré de zinc avant lixiviation

Char ges en zinc	Avant lixiviation			
	Zn%	Fe%	S(SO <sub>4</sub> )%	S(S) %
1	67.26	2.55	2.65	0.35
2	63.89	4.16	2.75	0.40
3	62.89	5.50	2.90	0.32
4	60.49	8.15	2.35	0.21

Tableau 3 Composition chimique partielle du concentré de zinc après lixiviation

Char ge en zinc	Après lixiviation (résidu)			
	Zn(t)%	Zn(H <sub>2</sub> O)%	Zn(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )%	Fe%
1	16.56	5.24	11.24	14.50
2	17.14	4.42	7.99	17.60
3	18.37	5.51	11.16	22.90
4	20.86	5.51	12.36	24.50

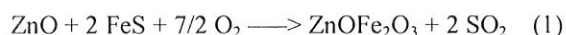
Tableau 4 Teneur en % du zinc récupéré par extraction acide et par extraction jarosite

Zinc récupéré %	Extraction acide %	Extraction jarosite %
Zinc total	3 - 9	13
Zinc (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0.15 - 8	5 - 6
Zinc (H <sub>2</sub> O)	0.68 - 5	2 - 3

## 3. Résultats et discussions

La composition chimique du rejet solide de lixiviation présente une diversité dans la nature des éléments chimiques se trouvant à des proportions variables dont les plus significatifs sont le fer et le zinc qui peuvent exister sous plusieurs formes. Les résultats ont montrés que le

zinc dans les résidus se trouve sous formes de combinaisons complexes. On a pu identifier quatre formes de zinc: ZnS insoluble, Zn (ZnO) soluble dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> insoluble dans l'eau, Zn (ZnSO<sub>4</sub>) soluble dans l'eau et finalement sous la forme d'un complexe connu sous le nom "ferrites de zinc" de formule ZnO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui peut se former à chaud lors du processus de grillage du concentré de zinc selon la réaction suivante :



Le zinc se trouve à une proportion moindre que le fer. Les formes du fer qu'on a pu identifier sont les sulfures de fer FeS et les ferrites de zinc.

Les formes complexes "ferrites" sont insolubles lors de l'opération de lixiviation. Ce phénomène entraîne non seulement des pertes en zinc par dépôt dans les décanteurs mais également des rejets de boues qui, stockées à l'air libre, menacent l'environnement naturel.

Quelle serait l'influence des ferrites sur l'accumulation des rejets solides? Quelle méthode adopter pour le traitement de neutralisation ou d'extraction des éléments chimiques contenu dans les boues avant leur retour à la nature en respectant les proportions de rejets conformément à la réglementation en vigueur?

Influence des ferrites sur l'accumulation des rejets solides de lixiviats:

Un meilleur rendement à la lixiviation est obtenu si la charge initiale du zinc contient une teneur en fer inférieure à 6%, or les charges traitées actuellement et provenant de l'Algérie (Chabat el Hamra) ou de l'Amérique latine (Pérou) contiennent plus de 8% en fer. Des analyses effectuées sur quatre charges de zinc (blende) différentes (tableau 2) avant et après lixiviation ont montré que plus la teneur en fer dans le concentré en zinc est élevée, plus l'extraction du zinc par lixiviation est réduite. Ce qui entraîne non seulement des pertes en zinc par dépôt dans les rejets de boues mais une accumulation dans le stockage de ces boues à l'air libre.

Lors de la lixiviation, l'oxydation des ions Fe<sup>2+</sup> en Fe<sup>3+</sup> s'effectue dans un milieu rendu oxydant par injection d'air sous une pression de 1.2 à 1.5 kg/cm<sup>2</sup> qui détermine un mouvement ascendant à la pulpe. L'addition H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de la solution épuisée de retour des cellules d'électrolyse même à chaud à une température 90 - 95°C ne donne pas une

dissolution complète des ions Fe<sup>3+</sup> et les ions non dissous passent par décantation dans les ferrites insolubles. Les ions Fe<sup>3+</sup> dissous dans la solution électrolytique sont éliminés par précipitation de Fe(OH)<sub>3</sub> à pH = 5 par addition de la calcine. La séparation du précipité de la solution s'effectue par sédimentation et les résidus insolubles contenant également d'autres éléments tels que As, Ge, Sb, Sn..., seront ajoutés aux boues accumulées par stockage à l'air libre.

Extraction acide du zinc des rejets solides de lixiviats:

La cinétique de dissolution acide par la solution RC dépend de plusieurs paramètres physico – chimiques et énergétiques tel que la granulométrie du solide à analyser faisant intervenir les surfaces d'échange des phases solides et liquides, l'acidité du milieu réactionnel, la température et le temps de réaction.

pH de la solution RC:

Le pH de la solution RC simulée de retour des cellules d'électrolyse (158g/l d'acidité) pour la dissolution des insolubles (158g/l d'acidité) a été choisi à une valeur autour de 160 g/L en se rapprochant de la lixiviation acide dans l'hydrométallurgie du zinc, soit dans l'intervalle 1.5 – 3.5. Les résultats ont montrés (figure1) que les ferrites de zinc contenues dans les résidus insolubles commencent à se dissoudre à partir de cette acidité. Pour des valeurs d'acidité plus élevées (pH = 0), les teneurs en zinc récupéré augmentent mais des éléments indésirables comme le fer ou le cuivre, le cadmium, le plomb passent en solution par dissolution à des teneurs élevées et peuvent diminuer l'extraction du zinc. Des teneurs acceptables en zinc récupérés peuvent être obtenu pour des valeurs de pH comprises entre 1.5- et 2.5. Le tableau 5 regroupe les teneurs des éléments extraits dans le filtrat après dissolution acide par la solution RC en prenant les valeurs maximales de température 75°C et du temps de réaction 120 min. *Tableau 5 Teneur des éléments en g/l contenus dans le filtrat après dissolution acide par la solution RC, en fonction du pH (température 75°C et temps 120 min)*

pH	0	0.75	1.5	2.5	3.5
Zn	175.35	141.0	97.07	49.0	40.00
Fe	51.88	41.0	16.55	1.70	1.560
Cu	1.65	1.19	0.89	0.28	0.300
Cd	0.44	0.39	0.38	0.35	0.320
Pb	0.010	0.010	0.009	0.008	0.008

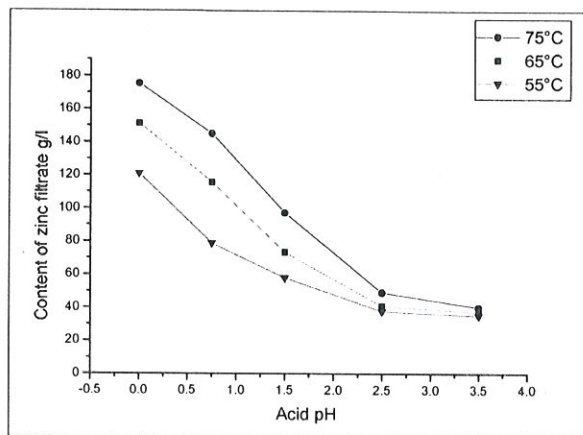


Figure 1 Courbe de variation de la teneur en zinc dans le filtrat en fonction du pH acide de la solution RC dans l'intervalle 0 – 3.5 (température 75°C et temps 120 min)

#### Influence de la température

La température du milieu réactionnel a été choisie à une valeur voisine de 65°C dans l'intervalle 55 – 75°C en simulant la lixiviation. Les résultats ont montré qu'une élévation de température dans l'intervalle choisi favorise l'extraction du zinc et augmente le taux de zinc récupéré avec diminution des pertes de zinc par dépôt dans les rejets solides. Une augmentation importante de la température peut entraîner une redissolution des éléments chimiques indésirables tel que fer, cuivre, cadmium, plomb, qui diminuent le rendement et la qualité du zinc extrait. Pour une valeur maximale de la température dans l'intervalle choisi, nous avons obtenu des teneurs de 49.0 g/l de zinc récupéré dans le filtrat. Les teneurs des éléments après dissolution par la solution RC sont représentés dans le tableau 6. Ces teneurs sont maximales pour le zinc en solution

Tableau 6 Teneur des éléments en g/l contenus dans le filtrat après dissolution acide par la solution RC en fonction de la température dans l'intervalle 55 – 75 °C (temps 120 min et pH acide 2.5)

Température °C	55	60	65	70	75
Zn	37.64	39.33	40.81	44.73	49.0
Fe	1.39	1.36	1.47	1.58	1.70
Cu	0.160	0.180	0.210	0.252	0.279
Cd	0.200	0.260	0.271	0.301	0.353
Pb	0.0047	0.0051	0.0066	0.0073	0.0081

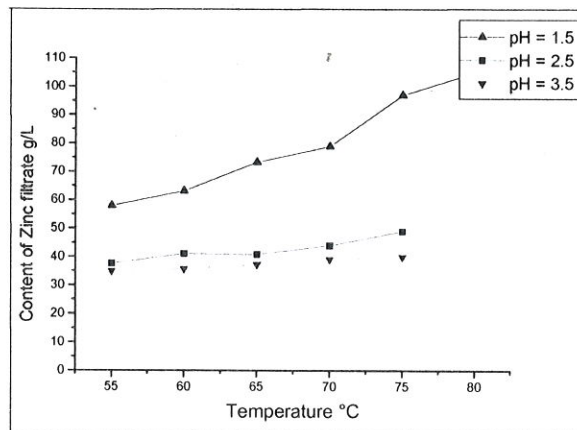


Figure 2 Courbe de variation de la teneur en zinc dans le filtrat en fonction de la température dans l'intervalle 55 – 7.5°C (temps 120 min et pH variable)

La courbe 2 montre qu'une élévation de température dans l'intervalle choisi favorise l'extraction du zinc et augmente le taux de zinc récupéré avec diminution des pertes de zinc par dépôt dans les rejets solides. Cette augmentation est accentuée dans un milieu très acide (pH = 1.5) mais a entraînée une redissolution des éléments chimiques indésirables tel que fer, cuivre, cadmium, plomb qui diminuent le rendement et la qualité dans l'extraction du zinc. La dissolution avec une température de 70 -75°C est convenable.

#### Influence du temps d'immersion

Les résultats ont montré que le taux de dissolution du zinc est amélioré lorsque le temps de la réaction augmente dans l'intervalle choisi dans l'intervalle 90 - 120 min en simulant la lixiviation acide. Les teneurs des éléments dans le filtrat après dissolution par la solution RC en fonction du temps d'immersion sont représentés dans le tableau 7. Ces teneurs sont maximales pour le zinc en solution. Des teneurs de 49 % en Zinc ont été obtenues dans les filtrats pour pH = 1.5 et température 75°C. Les essais ont montrés que pour un temps d'immersion prolongé améliorent les conditions d'extraction du zinc mais entraîne la redis solution simultanée des éléments indésirables. Des teneurs en zinc

recupéré sont proches pour une acidité de la solution RC 2.5 -3.5 mais s'éloignent pour un milieu très acide qui favorise l'extraction du zinc avec rediss solution comme le montre la courbe 3..

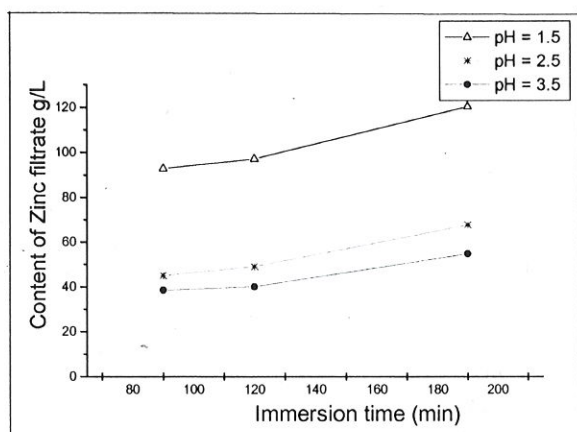


Figure 3 Courbe de variation de la teneur en zinc dans le filtrat en fonction du temps d'immersion du solide à analyser dans l'intervalle 90 –190 min et pH variable) pour une température 75°C

Tableau 7 Teneur des éléments en g/l contenus dans le filtrat après dissolution acide par la solution RC en fonction du temps d'immersion (température 75°C et pH acide 2.5)

Temps d'immersion (min)	90	120	190
Zn	92.71	97.07	120.2
Fe	1.67	1.70	2.7
Cu	0.218	0.279	0.304
Cd	0.312	0.353	0.391
Pb	0.0077	0.0081	0.0093

La dissolution acide par la solution RC des rejets insolubles contenant plus de 20 % de zinc dépend de plusieurs paramètres physico-chimiques et énergétiques tel que la l'acidité de la solution , la température et le temps d'immersion . Des teneurs moyennes en zinc récupéré de 8 – 9 % ont été obtenu par extraction acide pour un pH acide 2.5 température 75°C et un temps d'immersion de 120 min mais il y a un risque de mise en solution des éléments parasites tel que le fer . On a estimé que ce rendement d'environ 45 % de la masse totale est insuffisant. L'étude dans le cadre de ce projet est de procéder par une simulation au laboratoire à une nouvelle extraction du zinc des

solides insolubles par une dissolution acide suivi des additifs jarosite en tenant compte des paramètres d'extraction.

Extraction du zinc des rejets solides de lixiviats par procédé Jarosite

Les jarosites regroupent une famille de composés cristallins de formule générale  $Fe(OH)_2(SO_4)_4M_2$  ou M est un ion alcalin  $Na^+$ ,  $K^+$  ou autre tel que  $H_3O^+$  ... La précipitation est favorisée par une concentration élevée des ions  $SO_4^{2-}$  et complète lorsqu'on passe de  $Na^+$  à  $K^+$  et  $NH_4^+$  avec une élévation de température de l'ordre de 90°C tout en limitant l'acidité par une addition de calcine de zinc. Cette précipitation entraîne une diminution de la teneur en sulfate qu'il faudra compenser par un apport d'acide sulfurique.

Vu la simplicité de la technologie jarosite et la réduction des coûts, ce procédé a été choisi dans notre projet pour compléter le traitement acide des rejets solides de lixiviation. Les résultats ont montrés que le rétablissement du zinc est amélioré en ajoutant les réactifs jarosite où le fer précipite proportionnellement à la quantité ajoutés et au pH plus acide de la solution RC (tableau 8). Des teneurs plus élevées en zinc récupéré jusqu'à 13% ont été obtenues par extraction acide et par les additifs Jarosite B en utilisant la solution RC avec un pH ajusté à 1.5, une température inférieure à 90°C et un temps suffisamment long  $t = 120$  min. La diminution du taux de zinc total dans les résidus solides a été estimé à 8% en moyenne où le zinc est passé en solution facilitant son extraction. Des essais jarosite A avec plusieurs opérations d'extraction sans augmentation des quantités de réactifs ont donnés les mêmes teneurs en zinc.

Tableau 8 Teneur des éléments en g/l contenus dans le filtrat après dissolution acide par la solution RC, et additif Jarosite B dans les proportions JB<sub>1</sub>, JB<sub>2</sub>, JB<sub>3</sub> et JA

(Température 90°C, temps 120 min et pH acide 1.5)

Température °C	JB <sub>1</sub>	JB <sub>2</sub>	JB <sub>3</sub>	JA
Zn	141.70	171.66	256	174.53
Fe	6.80	1.86	2.79	2.79
Cu	0.270	0.148	0.222	0.385
Cd	0.235	0.0302	0.0453	0.0126
Pb	0.0056	0.0072	0.0108	0.0057

JB – jarosite B

JA – Jarosite A

Les additifs jarosite ont améliorés le taux d'extraction qui passe de 13 - 14 %

Tableau 9 Teneur en % du zinc récupéré par extraction acide et par extraction jarosite

Méthode	Acide RC	Jarosite B
Zinc récupéré %	8 - 9	13 - 14

#### 4. Conclusions

Les rejets solides non transformés lors de l'hydrométallurgie du zinc sont constitués principalement de complexes insolubles à la lixiviation acide de formule générale  $MFe_2O_4$  où M représente l'ion métallique qui accompagne le fer dans les concentrés de zinc. La composition chimique présente une diversité dans la nature des éléments chimiques dont les plus significatifs sont le fer et le zinc qui peuvent exister sous plusieurs formes. Les ferrites de zinc sont la forme du zinc insoluble qui entraîne non seulement des pertes en zinc par dépôt mais une accumulation dans le stockage de ces boues à l'air libre. Ces rejets constituent non seulement une perte de zinc estimée à plus de 23 % mais une source de pollution de l'environnement naturel. L'étude dans le cadre de ce projet a été le rétablissement du zinc par simulation au laboratoire de deux méthodes d'extraction du zinc l'une est basée sur le traitement par dissolution acide par la solution RC en tenant compte des paramètres physico-chimiques et énergétiques d'extraction et l'autre par le procédé de dissolution jarosite en faisant varier les quantités des additifs. Ces traitements chimiques sont la solution technique que nous avons apportés au problème du stockage des rejets de lixiviats pour préserver l'environnement naturel.

Des teneurs moyennes en zinc récupéré de 8 – 9 % ont été obtenu par extraction acide pour un pH 2.5 température 75°C et un temps d'immersion de 120 min.

L'extraction humide du zinc perdu par formation des boues insolubles dépend de la nature chimique des corps contenus dans le résidu, pH acide du milieu réactionnel, température et temps de la réaction.

Les résultats ont montrés que plus les valeurs des paramètres d'extraction augmentent plus les

teneurs en zinc rétablis sont élevés. Cependant cette augmentation libère les éléments indésirables comme le fer ou le plomb qui passe en solution avec le zinc

Le traitement par procédé jarosite a amélioré le taux d'extraction du zinc qui est passé à 13 - 14 % sous forme de solution facilitant son dépôt électrolytique. La diminution du taux de zinc total dans les résidus solides a été estimé à 8% en moyenne. L'augmentation des réactifs à des proportions supérieures a amélioré le taux de récupération du zinc et les teneurs en fer dans la solution ont diminués L'extraction avec plusieurs opérations, jarosite A a donné des teneurs équivalentes en zinc.

Les composés jarosite riche en fer feront l'objet d'une autre étude en vue de la récupération du fer, ainsi que les autres éléments contenus dans les rejets solides en choisissant les méthodes adéquats tel que la diffusion membranaire ou autre permettant de neutraliser les rejets contenant les éléments nocifs et faire retourner dans la nature toute la masse restante ou non transformée sans risque de pollution en appliquant les normes en vigueur pour les rejets solides (teneurs admissibles).

#### Références

- [1] J. Philibert, A.vignes.Y.Brechetet P.combrade, *Métallurgie du minerai au matériau*, pp 200 - 215,2002
- [2] P. Dreuille, *propriétés des alliages du zinc*, Tec Ingénieurs M458 -4-, 1983
- [3] A. Bendjebbour, *extraction du zinc dans les résidus solides par procédé Jarosite*, mémoire PFE ingénieur en génie des procédés, Faculté des sciences, Université abou Bekr Belkaid de Tlemcen, juin 2006
- [4] M. Ziani, *Lixiviation et purification du zinc*, documentation service de formation, ALZINC, 2004
- [5] A.Benmoussat, *recovery of the solid metallic rejections of the industrial mud residues* CNEPRU Research report, 2/E1329/03/02/89, 1991
- [6] <http://www.webmineral.com/data/Jarosite.shtml>
- [7] S. Acharya, S. Anand and R. P. Das, *Iron rejection through jarosite precipitation during acid pressure leaching of zinc leach residue*, Hydrometallurgy, vol.31, issues 1-2, sept. 1992 pp 101-110