

République Algérienne Démocratique et populaire

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE

SCIENTIFIQUE

THESE

PRESENTEE

A

UNIVERSITE FERHAT ABBAS DE SETIF

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE

DOCTEUR D'ETAT EN GENIE CHIMIQUE

PAR

M^{me} MAHTOUT Leila

THEME

**INFLUENCE DE LA CONSOMMATION DES REACTIFS
DE FLOTTATION SUR LA SELECTIVITE DES METAUX
Pb/Zn (MINE AMIZOUR)**

Soutenu publiquement le 25 /11/ 2009

devant le jury composé de :

BENACHOUR Djafer	Professeur, université de Sétif	Président
DJELLOULI Brahim	Professeur, université de Sétif	Examineur
BOUNOUALA Mohamed	Professeur, université de Annaba	Examineur
BOUKEROUI A/Hamid	M de Conférence, université de Béjaia	Examineur
MERABET Djoudi	Professeur, université de Béjaia	Rapporteur.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé à l'université ABD RAHMNE MIRA de Béjaia au laboratoire de technologie des matériaux et de Génie des procédés (LTMGP).

J'exprime ma profonde gratitude au professeur Djoudi MERABET, mon directeur de thèse de m'avoir acceptée dans son laboratoire. Je le remercie sincèrement de ses nombreux conseils tout au long de ce travail.

Mes remerciement vont s'adresser à Mr le professeur D.Benachour d'avoir accepté la présidence de jury de cette thèse.

Je suis également très honorée que les professeurs M.BOUNOUALA, H.BOUKEROUI, et B.DJELLOULI aient bien voulu examiner ce travail.

J'adresse également mes sincères remerciements à Monsieur Pierre GAUDON de l'école des mines d'alès de m'avoir accueillie dans son laboratoire pour la réalisation des analyses minéralogiques.

Sans oublier de remercier mes collègues de laboratoires avec lesquelles je passe la plus grandes partie de mon temps Nouara , Mouma, Hayate, Ghaya,Nacer, Karim, Hamid Said et Mouni. A mes amies et collègues

Je tiens à remercier ma petite famille, mon mari et mes enfants Kiki, Hayate et Nabila ainsi que ma famille (ma mère, mon père, mes frères et sœurs) et ma belle famille (ma belle mère, mes belles sœurs et mes beaux frères)

SOMMAIRE

RESUME	
INTRODUCTION	4

PARTIE I

CHAPITRE I

MINERAIS ET PROCEDE D' ENRICHISSEMENT PAR FLOTTATION	
I.1 Introduction.....	7
I.2 Minerais sulfurés	7
I.3 Procédés d'enrichissement.....	9
I.3.1 procédés de concentration par gravité	9
I.3.2 Séparation magnétique	10
I.3.3 Séparation électrostatique.....	11
I.3.4 Technique de flottation.....	11
I.3.4.1 Définition.....	11
I.3.4.2 Historique de la technique de flottation.....	12
I.3.4.3 Flottation des espèces minérales.....	13
I.3.4.4 thermodynamique de la flottation.....	13
I.4 L'industrie d'enrichissement par flottation en Algérie.....	16
I.4.1 La mine de Chaab et elHamra.....	16
I.4.2 La mine d'El Abed.....	16
I.4.3 Installations d'enrichissement par flottation.....	16

CHAPITRE II

REACTIFS DE FLOTTATION DES SULFURES	
II.1 Introduction.....	19
II.2 Réactifs de flottation des sulfures.....	19
II.2.1 Collecteurs de flottation.....	19
II.2.2 Activants des minéraux sulfurés.....	23
II.2.3 Déprimants des minéraux sulfurés.....	25
II.2.4 Moussants utilisés.....	27
II.3 Flottation sélective.....	28
II.4 principes physico-chimiques de la flottation.....	29
II.4.1 - Hydrophobicité de surface.....	29
II.4.2 Propriétés des sulfures en solution aqueuse.....	30

CHAPITRE III

SITUATION GEOGRAPHIQUE ET COMPOSITION MINERALOGIQUE	
III.1 Introduction.....	32
III.2 Situation géographique et aperçu historique.....	32

III.3 Aperçu sur la minéralisation plombo-zincifère d'Amizour	37
III.3.1 Composition minéralogique.....	37
III.3.2 Distribution des teneurs	38

PARTIE II

CHAPITRE IV

CARACTERISATION PHYSICO- CHIMIQUE DU MINERAI Pb/Zn

IV.1 Méthodes d'études	41
IV.2 Préparation mécanique et traitement des échantillons.....	42
IV.3 Analyse granulométrique par tamisage.....	44
IV.4. Distributions des teneurs.....	46
IV.5 Mise en solution.....	49
IV.5.1 Détermination de la maille de libération du zinc.....	50
IV.6 Grillage et perte au feu.....	51
IV.6.1 Evaluation de l'eau d'hydratation et de la perte au feu	51
IV.6.2 Influence de la température de grillage et de la nature des réactifs d'attaque sur la mise en solution du zinc et du plomb.....	51
IV.5 Analyse minéralogique	53
IV.5.1 Analyse par microscopie métallographique et électronique à balayage.....	53
IV.5.2 Analyse par diffraction des rayons X(DRX).....	63
IV.6 Analyse chimique.....	66
IV.6.1 Analyse qualitative par fluorescence X	66
IV.6.2 Analyse quantitative par fluorescence X	68
IV.6.3 Analyse chimique des classes granulométriques du Minerai (Pb/Zn).....	68
IV.7 Analyse par spectroscopie Infrarouge (IR).....	69
IV.8 Analyse thermique et analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse.....	71
IV.9 Conclusion.....	74

CHAPITRE V

PARTIE EXPERIMENTALE

V.1 Introduction.....	75
V.2 Matériels et réactifs utilisés.....	75
V-3- Essais de flottation sélective (Appliqué au minerai d'Amizour).....	78
V.4 Essais de flottation de la galène.....	82
V.4.-1 Influence du temps de flottation	82
V.4-2. Quantité de collecteur.....	84
V.4-3 Le pH	85
V-5 Essais de flottation de la blende ou sphalérite	86
V-5 -1 Influence de la durée de flottation.....	86
V.5-2 Influence de la quantité d'activant sur la flottation de la blende.....	87
V.5.3-Influence du collecteur sur la flottation de la blende.....	88

V.5-4 Influence du pH sur la flottation de la sphalérite.....	90
IV.5.5 Influence de la dilution de la pulpe sur la flottation du Zinc.....	92
V.6 Les essais de flottation sélectives du plomb et du zinc.....	94
V.7 Essais d'épuration.....	95
V.8 Conclusion.....	97
V.9 Caractérisation des concentrés de galène et de sphalérite	98
V.9.1 Analyse minéralogique par diffraction X et analyse semi quantitative au microscope électronique à balayage couplé à l'EDX	981
V.9.2 Analyse thermogravimétrique	107
V.9.2 Analyse qualitative et semi -quantitative par FX.....	109
V.9.3 Analyse granulométrique par diffraction laser.....	111

CHAPITRE VI

ETUDE ELECTROCHIMIQUE

VI.1 Grillage et perte au feu.....	114
VI.2 Hydrométallurgie	114
VI.2.1 Lixiviation.....	114
113 VI.2.2 Elimination des ions ferriques.....	115
VI.2.3 Purification de la solution.....	116
VI.2.4 Electrolyse.....	117
VI.3. Etude électrochimique.....	117
VI.3.1 Principe d'électrocristallisation du zinc.....	117
VI.3.2 Mécanisme d'électrocristallisation du zinc.....	118
VI.3.3 Paramètres influençant sur l'électrocristallisation du zinc.....	118
VI.4. Influence des impuretés sur l'électrocristallisation du zinc et sur le phénomène d'induction	121
VI.5 Effet d'inhibition.....	124
VI.6 partie expérimentale.....	126
VI.6.1 Calcination et dissolution de la calcine.....	126
VI.6.1.1. La calcination.....	126
VI.6.2 La mise en solution.....	127
VI.6.3 Lixiviation.....	127
VI.7 Essais d'électrodéposition du zinc.....	129
VI.7.1 Conditions opératoires et méthodes expérimentales	129
VI.7.1.1 Conditions opératoires.....	129
VI.7.2 Méthodes expérimentales.....	131
VI.7.2.1 Chronopotentiométrie.....	131
VI.7.2.2 Montage électriques.....	131
VI.7.2.3 Méthode de calcul du rendement faradique	132
VI.7.3 Résultats et discussions.....	132
VI.8 Conclusion.....	141
Conclusion Générale	142
Références bibliographiques.....	145
Annexes.....	150
Liste des figures	159

Listes des tableaux	162
Liste des photos	165

المخلص

يعتبر منجم **Pb /Zn** أميزورأكبر منجم في الجزائر، فلزه يتكون أساسا من معدن كبريت الزنك (ZnS) كبريت الرصاص (PbS) مع بعض عناصر قليلة الكمية كالكا دميوم و التاليوم و النحاس . ان دراسة فلز هذا المنجم سمحت لنا بتحديد تركيبه المعدني و الكيميائي باستعمال بعض الطرق . هذه الطرق : الملاحظة تحت المجهر الضوئي و الالكتروني (MED) ، التحليل بانعراج أشعة X (DRX) ، تحليل باستشعاع X (FX) التحليل بمقياس طيف ضوء امتصاص ذري (SAA) .

إن الدراسة الفيزيائية و الكيميائية لهذا الفلز بينت لنا وجود المعادن الصالحة (كبريت الزنك و الرصاص) و تحديد تركيزهما بجانب معادن غير صالحة.

إن تجارب تعويم كبريت الزنك و كبريت الرصاص ذو قيم مختلفة ال pH (وقت تعويم، تركيز المجمع، تركيز النشاط) مكنت من تحديد الشروط المثلية لتعويم هذه المعادن.

إن أطياف انعراج أشعة X لمركبات كبريت الزنك الناتجة عن $pH = 10,8$ و 11 بينت وجود كبريت الحديد بكثرة في هذه المركبات ثبتت بتحليل (EDXRS) .

ان تجربة تصفية المركبات السابقة برقم الهيدروجين pH الوسط = 10 بين بوصول الى مركز يحتوي 47% من الزنك مع قليل من الحديد .

إن التحليل بحرارة القياس الوزني (Thermogravimétrie) بينت أكسدة كبريت الحديد في المجال الحراري $426 - 541$ و أكسدة كبريت الزنك بين المجال الحراري $576 - 721$.

RESUME

Le gisement poly-métallique d'Amizour est considéré comme étant l'un des plus grands gisements d'Algérie. Sa minéralisation est constituée principalement de la galène, de la sphalérite et de certains éléments en faibles proportions, tels que le cadmium, le thallium et le cuivre .

Les méthodes d'études ont été appliquées sur ce minerai pour déterminer la composition minéralogique et chimique, telles que les observations au microscope optique et électronique à balayage (MEB) couplé à l'analyse X, l'analyse par diffraction des rayons X (DRX), l'analyse par fluorescence X et par spectrométrie d'absorption atomique.

La caractérisation physico-chimique de ce minerai a permis de mettre en évidence les minéraux utiles (blende et galène), leurs teneurs en éléments et les minéraux de gangue tels que le quartz, la calcite et la pyrite.

Les essais de flottation de la galène et la blende à différents : temps de flottation, concentrations du collecteur, concentrations de l'activant et les valeurs de pH ont permis de mettre en évidence les quantités optimales pour la flottation de ces minéraux

Les spectres de diffraction X des concentrés de sphalérite obtenus à pH 8, 10 et 11.6 révèlent la présence abondante de la pyrite confirmé par analyse semi quantitative EDXRS.(spectrométrie de rayons X par dispersion d'énergie).

La réalisation d'un essai de lavage des concentrés précédents à pH =10, permet d'obtenir un concentré atteignant une teneur de 47% en zinc renfermant très peu de pyrite.

L'analyse thermogravimétrique des concentrés obtenus à pH = 10, révèle une perte de masse de 8 % dans l'intervalle de température 426- 541°C attribuée à l'oxydation de la pyrite et une perte de masse de 10% entre 586 – 731°C attribuée à l'oxydation de la blende. A pH = 11.6, deux pertes de masse ont été remarquées, la première est de 7,5 % entre 411- 541°C et la deuxième de 8 % entre 576 – 721°C.

Le thermogramme du concentré épuré révèle une perte de masse de 2% dans l'intervalle de température 449 – 504 °C (oxydation de la pyrite résiduelle) et une perte de masse de 13% entre 630 – 731°C attribuée à l'oxydation de la blende.

Les essais d'électrodéposition du zinc réalisés à partir de la solution lixiviée présentent un potentiel d'équilibre stable. Le dépôt obtenu est plus compact, malgré la diminution d'impuretés métalliques plus nobles que le zinc, mais on observe toujours la formation des micro piles galvaniques (Ni-Zn), (Cu-Zn), (Cd-Zn)..., qui provoquent une légère dissolution de zinc manifesté par un dégagement d'hydrogène.

Abstract

The Amizour lead-zinc deposit is considered as one of the largest polymetallic deposit in Algeria, is today in the final detailed exploration and evaluation phase. Its mineralization is mainly constituted by galena, sphalerite and some elements in small proportions as cadmium, thallium and copper

The studying methods largely used were applied to determine the mineralogical and chemical composition of this ore, which consist of the observations under the optical , the scanning electron microscopy analysis (SEM) Coupled with micro analysis (EDX) Energy dispersive X rays, X-rays diffraction (XRD) analysis and the atomic absorption spectrometry (AAS) analysis.

The physicochemical characterization of this ore allowed to make evidence of useful minerals (sphalerite and galena), their contents of elements and the gangue minerals such as the quartz, the calcite and the pyrite.

. The flotation tests of galena and sphalerite at different parameters (flotation time, the collector concentrations, the activator concentrations and values of pH) made them possible to determine the optimal reagents concentrations for these minerals flotation.

The X-rays diffraction spectra of the sphalerite concentrates obtained at several pH (pH 8, 10 and 11.6) reveal the abundant presence of the pyrite confirmed by semi quantitative analysis EDXRS.

The realization of the washing test of the preceding concentrates At pH =10 makes it possible to obtain a concentrate reaching a zinc grade (47%) and containing very little pyrite.

The thermogravimetric analysis of concentrates obtained A pH = 10, reveals 8% loss of mass in the interval of the temperature 426-541°C allotted to the pyrite oxidation and 10% loss of mass between 586 - 731°C allotted to the sphalerite oxidation. The thermogram of the purified concentrate reveals 2% loss of mass in the interval of the temperature 449 - 504 °C (the residual pyrite oxidation) and loss of mass of 13% between 630 - 731°C allotted to the sphalerite oxidation.

The tests of electrodeposition of zinc realized from the lixiviated solution have a stable potential. The deposit obtained is more compact, but we always observe the formation of micro galvanic piles (Ni-Zn), (Cu-Zn), (Cd-Zn), etc..., which cause a smooth zinc dissolution expressed by the hydrogen reduction.

INTRODUCTION GENERALE

Le zinc et le plomb sont deux métaux de base non ferreux dont la production ne cesse d'augmenter au cours de ces dernières années.

Le gisement plombo-zincifère d'Amizour est considéré comme le plus grand gisement poly métallique en Algérie. Sa réserve géologique en minerai est estimée à 21.033 millions de tonnes. La teneur moyenne en Pb est de 2 % et celle du zinc est de 9.1 %. Les éléments secondaires de ce minerai sont le cadmium, le soufre et le thallium. Il est en phase de prospection détaillée et d'évaluation finale.

L'aire du gisement fait partie du massif montagneux d'Amizour et est constituée par des roches volcano sédimentaires, intrusives et couvrant une superficie de 70 km².

Ce minerai présente des teneurs faibles en plomb et en zinc et par conséquent, il nécessite un enrichissement de préférence sur le site même. Ce traitement a pour finalité d'extraire une partie riche en éléments utiles sous forme de concentré atteignant des teneurs de 50 à 60 %, et cela dans le but de réduire les charges de transport et de fournir un concentré directement utilisable comme matière première dans l'industrie productrice de métaux purs.

Parmi les procédés d'enrichissement utilisés, le procédé de flottation convient généralement aux minerais sulfurés qui renferment peut de cuivre tel que le minerai du gisement d'Amizour.

L'objet de cette étude est de rechercher les conditions optimales pour la sélectivité d'exploitation du minerai par le procédé de flottation et cela après avoir étudié l'influence du pH, l'effet de la dilution, et principalement la concentration des réactifs de flottation.

Le sujet est pris tel qu'il est présenté dans le document du ministère de l'enseignement supérieur, le projet de programme national de recherche dans le domaine : Exploration et exploitation des matières premières et particulièrement la valorisation des minerais polymétalliques.

La présente étude réalisée au laboratoire de Technologie des Matériaux et Génie des Procédés de l'Université de Béjaïa en collaboration avec le laboratoire de chimie inorganique structurale de l'université de Liège. Elle concernera la caractérisation du minerai d'Amizour par différentes méthodes d'analyses (DRX, FX, MEB, IR, ATD,

ATG), l'influence des paramètres de flottation de la sphalérite (blende) et ceux de flottation de la galène (l'influence, de la concentration des réactifs et le pH).

Les essais de flottation sélective seront réalisés après avoir déterminé les paramètres optimums de flottation de galène et de sphalérite. La caractérisation des concentrés obtenus et la réalisation des essais d'épuration seront la suite du travail. Nous terminerons ce travail par quelques essais de récupération du zinc, par voie électrolytique à partir des concentrés obtenus après leur calcination.

Le premier chapitre de cette thèse sera consacré à la présentation des connaissances actuelles relatives aux méthodes d'enrichissement des minerais et particulièrement la concentration par flottation.

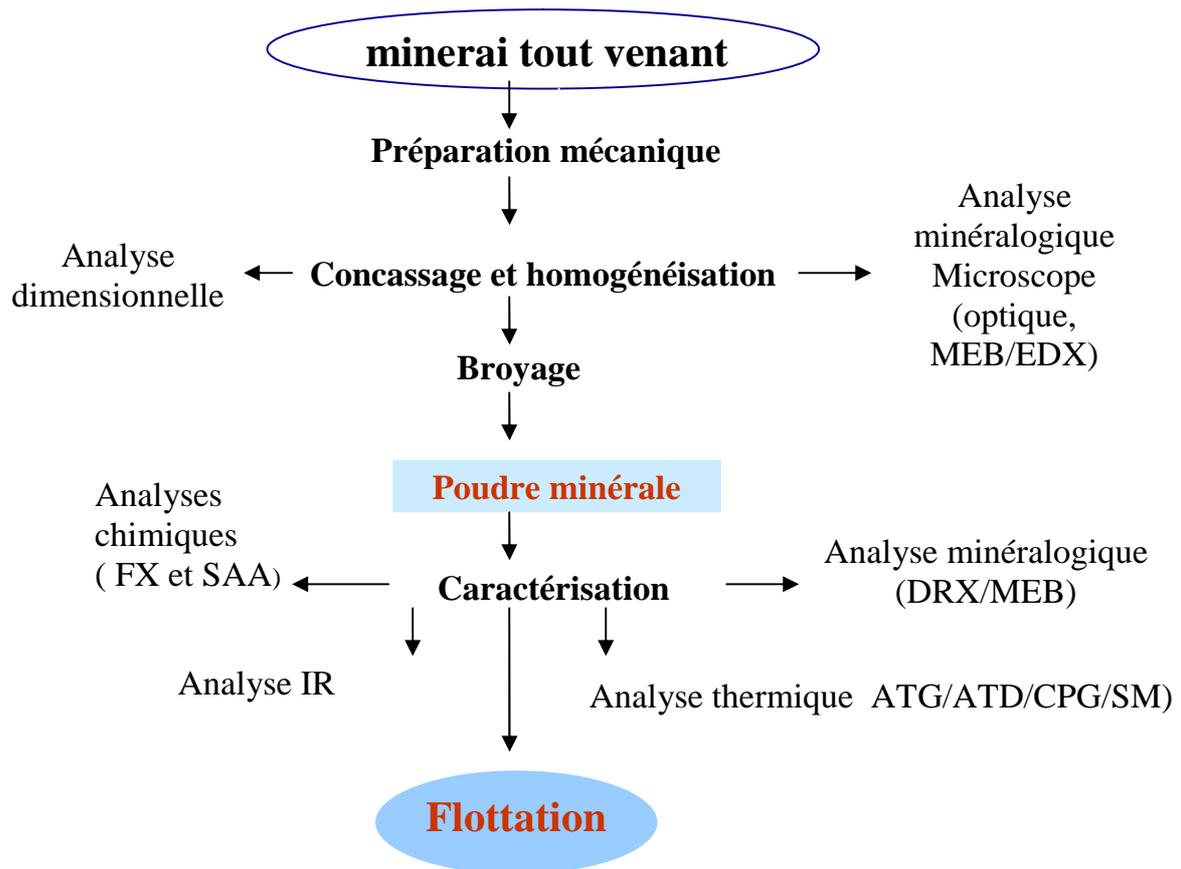
Le deuxième chapitre présentera l'étude bibliographique des réactifs de flottation des sulfures.

la situation géographique du gisement plomb-zinc d'Amizour et la composition minéralogique du minerai sera détaillée au troisième chapitre.

Le quatrième chapitre portera sur les résultats de caractérisation du minerai d'Amizour : traitement mécanique du minerai, analyse granulométrique, analyse minéralogique par microscope optique et électronique à balayage, analyse par diffraction des rayons X, analyse chimique par fluorescence X, spectroscopie vibrationnelle et analyse thermogravimétrique couplée à une chromatographie en phase gazeuse et à un spectromètre de masse. La caractérisation et le traitement du minerai d'amizour est représenté par l'organigramme n°1 :

Les méthodes d'études, les essais de flottation de la galène et l'influence de quelques paramètres (pH, concentration du collecteur et celle de l'activant), les essais de flottation blende, l'effet de quelques paramètres ainsi que les essais de flottation sélectives et la caractérisation des concentrés obtenus par flottation. seront inclus dans le cinquième chapitre.

Les essais de récupération du zinc par voie d'électrolyse et le calcul des rendements faradique seront inclus dans le sixième chapitre. Nous terminerons ce travail par une conclusion générale.



Organigramme 1 : Organigramme de traitement et de caractérisation du minerai Pb/Zn du gisement d'Amizour.

MINERAIS ET PROCEDE D' ENRICHISSEMENT PAR FLOTTATION

I.1 Introduction

On appelle gisement des minéraux utiles, le secteur de l'écorce terrestre au sein duquel, à la suite de divers processus géologiques, s'est accumulé de la matière minérale dont la quantité, la qualité et les conditions de gisement rendent possible l'exploitation industrielle.

On distingue deux catégories de minerais, les minerais métallifères et les minerais non métalliques. Dans le premier, la matière utile est un métal dont on extrait chaque année dans le monde environ 5 millions de tonnes les quatre cinquième sont représentés par des minerais de fer, le reste groupant les non ferreux, tels que les minerais de plomb, de zinc, de cuivre et d'étain, etc [1]. Les minerais non ferreux non métalliques englobent tous ceux qui n'entrent pas dans la métallurgie telles que les phosphates.

I.2 Minerais sulfurés

Parmi les minerais métalliques non ferreux, ceux du zinc et du plomb constituent une partie importante de la production mondiale. Le zinc représente le troisième métal non ferreux produit dans le monde après l'aluminium et le cuivre [2].

Le zinc existe à l'état naturel, principalement sous forme de minerais sulfurés, les plus importants sont : la blende ou la sphalérite, les calamines ou les carbonates de zinc et la francklinite[3].

La blende, de formule chimique ZnS , se trouve sous forme de cristaux de couleur marron brun plus rarement jaune ou rouge et parfois verte. Sa densité est de 3,70, sa teneur maximale est de 67% et 33% respectivement en zinc et en soufre. Elle contient les éléments tels que Fe, Mn, Cd, et à l'état de traces du Hg, In, Ge, Sb.

Les calamines : Tous les minerais oxydés de zinc, dont les principaux sont les carbonates et les silicates sont désignés par les calamines. Ils possèdent une densité de 2 à 4 et leur teneur maximale en zinc est de 52%. Parmi ces minerais, on peut citer la calamine terreuse de formule chimique $(ZnO)-SiO_2 \cdot H_2O$, la willemite ou silicate anhydre Zn_2OSiO_2 . La francklinite : Constituée par une combinaison de Fe, Zn et Mn, sa formule chimique est $Fe_3Mn_3ZnO_2$

Les minéraux de zinc sont souvent associés à d'autres éléments métalliques tels que le plomb, le fer et le cadmium qui influencent fortement la rentabilité de leur exploitation. La teneur moyenne des minerais de zinc, varie de 4 à 20%, les principaux

minéraux contenant le zinc sont représentés par la blende ou la sphalérite (ZnS), la smithsonite ($ZnCO_3$) et l'hérmophine ou la calamine ($Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$) [4].

Dans les minerais de plomb on trouve toujours d'autres métaux particulièrement le zinc mais aussi le fer, le cuivre, le germanium, l'argent etc. Les minéraux contenant le plomb sont représentés par la galène (PbS) et la cérusite ($PbCO_3$) provenant de l'oxydation de la galène qui présente les parties supérieures des gisements de ce minerai [5,6,7].

Les minerais mixtes plomb/zinc représentent 70% de la production minière de plomb, 20 % de la production de ce dernier proviennent d'une coproduction lors du traitement des minerais de zinc et de cuivre [8].

La production des métaux de base non ferreux (zinc, plomb, cuivre) croit en fonction de la demande; dans le cas de zinc cette dernière a été triplée entre 1980 et 1995 pour atteindre 8,6 de tonnes par an. Actuellement on prévoit encore une progression de 40 % de zinc et de plomb et un doublement de celle du cuivre [9].

Ces dernières années, on remarque l'épuisement des mines riches à minéralisation grossière et la mise en exploitation des gisements à teneurs plus faibles et de minéralisation plus complexes et fine. A cet effet il est évident de réviser la limite des teneurs exploitables qui sont abaissées d'une manière très importante Blay indique que ces dernières ont été divisées par 2,4 pour le zinc et 3,6 pour le cuivre et 4,6 pour le plomb pour atteindre des teneurs respectivement de 2%, 0,5% et 0,6% [10].

Les données économiques actuelles, nous incitent à modifier les propos précédents :

- D'une part, les prévisions de consommation, sont aujourd'hui révisées à la baisse : l'US Bureau of Mines prévoyait une progression annuelle mondiale pour les métaux de première fusion de 1% pour le plomb et de 1,9% pour le zinc [11]. Pour D.A Craustone [12], on s'oriente vers une stagnation à court et à moyen terme de demande de plomb et une croissance annuelle de 1,6 pour le zinc.
- D'autre part, des découvertes de gisements ont été faites dans certains pays dont d'autres sont prévisibles. Ce qui retarde la mise en exploitation des gisements sulfurés complexes dont le coût de traitement reste dans la majorité des cas prohibitif [13].

- Les statistiques données par E.M.Yates [14] et R.B.Foster [15] révèlent une augmentation de production de 4,3% , pour le zinc et une stagnation dans le cas du soufre de pyrite.

L'ampleur du problème posé aux minéralogistes, découle en partie des caractéristiques de ces minéralisations les teneurs en zinc, plomb et en cuivre sont faibles. Les grains fins de blende, de galène et de pyrite sont disséminées dans une gangue carbonatée ou siliceuse sous forme de particules mesurant quelques dizaines de microns. A titre d'exemple, les teneurs dans les amas sulfurés, sont illustrées le tableau I-1, montrant les faibles valeurs des éléments indiqués précédemment [16].

Tableau I-1: Teneurs moyennes des amas sulfurés

Eléments	Zn	S	Pb	Cu	Fe	Au	Ag
Teneur (%)	0,2-10	20-50	0,3-3	0,3-3	37-42	10 ⁻³	0,03 - 0,1

I.3 Procédés d'enrichissement

L'enrichissement ou la concentration des minerais, est une séparation physique qui consiste à éliminer la gangue par des procédés qui ne font intervenir que des propriétés physiques, entre les particules métallifères et les phase sans valeurs (gangue). Plusieurs techniques d'enrichissement des minerais, sont utilisées parmi lesquelles nous citons [17] :

- la séparation selon leur densité (méthodes gravimétriques).
- La séparation par flottation
- La séparation électrostatique
- La séparation par traitement chimique.

I.3.1 procédés de concentration par gravité

Ces procédés utilisent l'effet combiné de la masse, du volume et de la forme des particules pour obtenir des trajectoires de particules différentes dans un milieu liquide, statique ou en mouvement. Trois méthodes ont été mises au point industriellement :

- a) Méthode de la nappe pelliculaire fluante : il s'agit d'une nappe d'eau de faible épaisseur qui s'écoule sur un plan incliné. Les particules selon leur vitesse de chute et leur résistance au mouvement, se séparent en plusieurs catégories densimétriques.
- b) Méthode de l'accélération différentielle : les particules sont soumises à des oscillations imposées à un liquide. Le mouvement périodique provoque une sédimentation différentielle entre les particules lourdes et légères.
- c) Méthode des milieux denses : les blocs ou les particules du minerai sont plongés dans un mélange d'eau et de fines particules denses se comportant comme une pseudo solution, appelée milieu dense. Les éléments légers surnagent à la surface, alors que les éléments lourds plongent. Le milieu dense peut être statique ou dynamique.

Les lois de la sédimentation permettent de juger l'aptitude de la séparation de particules de dimension identiques mais de densités différentes. Le critère de TAGGART, basé sur les conditions d'équivalence en régime turbulent s'écrit [17] :

Critère de TAGGART : $(d_1-p)/(d_2-p)$.

p : densité du fluide

d_1 : densité du minerai lourd.

d_2 : densité du minerai léger.

Lorsque le rapport est

- Supérieur à 2,5 la séparation est facile.
- Compris entre 1,75 et 1,50 la séparation est facile pour les particules de dimensions supérieures à 0,2 mm.
- Compris entre 1,5 et 1,25 la séparation n'est possible que pour les particules de dimensions supérieures à 1,65 mm.
- Inférieur à 1,25 la séparation est impossible.

I.3.2 Séparation magnétique

Applicable seulement aux composés ferro- ou ferrimagnétiques et paramagnétiques (métaux de transition). Elle consiste à faire circuler le minerai broyé

sur une bande caoutchoutée pour le faire passer dans l'entrefer d'un aimant. Les particules magnétiques sont attirées par l'aimant alors que les particules non magnétiques restent sur la bande et sont récupérées à son extrémité. Cette méthode est généralement employée pour l'enrichissement du fer [18].

a) Données théoriques sur la séparation magnétique

- Si l'on considère un corps matériel dans un champ magnétique H et si le champ reste constant à l'intérieur du volume délimité, le vecteur intensité d'aimantation I est proportionnel à H : $I = \chi_0 H$ où χ_0 est la susceptibilité volumique du corps c'est un nombre sans dimension.

b) Classification magnétique des substances minérales

Les substances minérales sont classées en trois catégories :

* les substances diamagnétiques : les particules constitutives ont toutes un moment nul. Ainsi donc la susceptibilité magnétique de ces substances est négative.

* Si un certain nombre de particules constitutifs possèdent un moment non nul, il existe deux possibilités :

- les interactions sont nulles ou faibles à ce moment là, il n'y a pas d'ordre magnétique entre les moments, le paramagnétisme est variable.

- les interactions sont fortes : il existe un ordre magnétique entre les moments, ordre conduisant suivant les particularités de la structure au ferrimagnétisme.

La susceptibilité magnétique est positive. Le fer, le cobalt et le nickel appartiennent à cette catégorie.

I.3.3 Séparation électrostatique

Elle est basée sur la conductivité électrique des divers constituants minéraux, qui se chargent ou se déchargent plus ou moins rapidement. Cette technique est utilisée principalement pour séparer le dioxyde de titane (TiO_2) de l'ilménite (TiO_2, FeO) [18].

I.3.4 Technique de flottation

I.3.4.1 Définition

Elle est fondée sur les différences de mouillabilité. Si le liquide mouille la particule, la force due à la tension superficielle se retranche de la force d'Archimède la particule est entraînée au fond du liquide. Si ce dernier ne mouille pas la particule la tension superficielle s'ajoute à la force d'Archimède et la particule flotte. On modifie la mouillabilité par des additifs organiques ou minéraux et en ajustant le pH [19].

Autrement dit, la flottation est un procédé de séparation par voie humide de certains constituants d'un minerai, finement broyé. Les premiers minerais traités ont été les minerais sulfurés (PbS, CuFeS₂, ZnS), qui constituent la source d'un grand nombre de métaux usuels. Cependant, l'accroissement des besoins mondiaux en métaux a conduit à l'exploitation de minerais plus complexes ou la technique de flottation revêt une grande importance.

L'électroflottation est un procédé de flottation dans lequel les bulles de gaz sont produites par électrolyse de l'eau entre deux électrodes situées au fond de la cellule de flottation [19].

I.3.4.2 Historique de la technique de flottation

A la fin du XIX^{ème} siècle la découverte des gisements métalliques à minéralisation fines et dispersées a rendu les méthodes d'enrichissement basées sur l'exploitation des propriétés massiques des minéraux difficilement applicables. C'est ainsi que le procédé de flottation qui fait appel aux propriétés superficielles des phases minérales en milieu aqueux est apparu comme un procédé miracle, capable de fournir des concentrés marchands à la métallurgie à partir de tonnages de plus en plus importants de minerais [20].

Trois grandes périodes ont marqué le développement de ce procédé, liées à la mise sur le marché industriel de grandes quantités de réactifs, appelés collecteurs, qui confèrent l'hydrophobicité nécessaires aux surfaces minérales.

Dans un premier temps pour flotter les sulfures, on fit appel aux acides gras naturels, dont la consommation était élevée vers les années 1920-1930. On synthétisa des collecteurs de type dithiocarbonates et dithiophosphates, ayant une grande affinité pour les sulfures conduisant à de faible consommation. Enfin arrivèrent sur le marché, dans un troisième temps, d'autres collecteurs de synthèse tels que les amines, les alkylsulfonates et les alkylsulfates, permettant de flotter des oxydes et des sels [20].

La sélectivité a été un des principaux moteurs de la flottation, qui a nécessité un bon nombre de travaux scientifiques et techniques, depuis la compréhension des phénomènes de surface jusqu'à la recherche des réactifs nouveaux c'est ainsi que, plus récemment, sont apparus les collecteurs chélatants, qui font l'objet d'études pour le traitement des gisements à minéralisation complexes.

I.3.4.3 Flottation des espèces minérales

Les principaux minéraux pouvant être séparés par flottation sont donnés par le tableau I-2

I. 3.4.4 thermodynamique de la flottation

L'application des principes de la thermodynamique aux systèmes de flottation permet de comprendre les mécanismes réactionnels et de prévoir si une transformation peut avoir lieu ou non, sans toutefois connaître la cinétique de cette transformation, la principale critique de l'application de la thermodynamique vient du fait que, pendant le temps ou se déroule l'opération de flottation, le système auquel on applique les lois thermodynamiques n'est pas en équilibre.

Rappel de thermodynamique à l'interface liquide-air [20] :

La tension superficielle γ est définie comme le travail nécessaire pour accroître l'interface entre deux fluides d'une unité de surface. Si l'on considère l'accroissement infinitésimal dA , le travail nécessaire dW_r s'écrit pour une transformation réversible :

$$dW_r = \gamma dA \text{ -----(1)}$$

l'expression générale de la variation de l'enthalpie libre G du système s'écrit :

$$dG = SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i + \gamma dA \text{ -----(2)}$$

avec T : Température,

S : entropie,

μ_i : potentiel chimique du constituant i ,

n_i : nombre de mole du constituant i .

$$dG = \gamma dA \text{ ----- (3)}$$

On a la pression, température et composition constantes. Soit pour un accroissement infinitésimal l'expression général s'écrit :

$$\gamma = (\delta G_s / \delta A)_{p,n,T} \text{ -----(4)}$$

$$(\delta G_s / \delta T)_{p,n} = - S_s \text{ ----- (5)}$$

Ou encore

$$d\gamma / dT = - S_s \text{ -----(6)}$$

l'énergie superficielle totale

$$E_s = \gamma - T(d\gamma / dT) \text{ -----(7)}$$

Dans un système à composants multiples, l'accumulation d'un ou plusieurs composants à l'interface constitue le phénomène d'adsorption. Dans le cas de substance dissoutes dans un solvant, l'équation de Gibbs donne la relation entre la tension superficielle γ entre deux phases et l'entropie superficielle S_s , la température T , le potentiel chimique μ_i , de l'espèce i en solution et sa concentration molaire par unité d'aire à l'interface liquide-air (Γ_i , en mol/m²).

$$d\gamma = -S_s dT - \sum \Gamma_i d\mu_i \text{ -----(8)}$$

Comme le procédé de flottation se déroule à température constante, il vient l'équation de Young :

$$d\gamma = - \sum \Gamma_i d\mu_i \text{ en exprime } \mu_i \text{ en fonction l'activité } a_i \text{ -----(9)}$$

$$d\mu_i = RT d\ln(a_i) \text{ -----(10)}$$

il vient

$$\Gamma_i = 1/RT \cdot d\gamma/\delta\ln(a_i) \text{ -----(11)}$$

Liquide

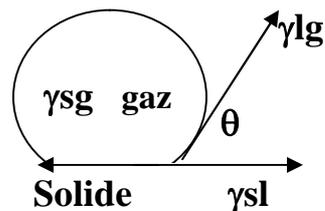


Figure I-1 : Schéma montrant l'angle de contact entre une bulle d'air et la surface d'un solide dans un liquide donné

γ_{sg} : énergie interfaciale solide / Gaz

γ_{lg} : énergie interfaciale liquide / gaz

γ_{sl} : énergie interfaciale solide-liquide,

θ : angle de contact

On détermine ainsi la densité d'adsorption qui peut être soit négative, soit positive selon le signe du terme $d\gamma/\delta\ln(a_i)$.

Tableau I-2 : Minéraux pouvant être séparés par la technique de flottation

Sulfures	minéral
Galène	PbS
Blende	ZnS
Marmatite	$Zn_{1-x}Fe_xS$
Molybdénite	MoS ₂
Pentlandite	$Ni_{1-x}Fe_xS$
Chalcocite	Cu ₂ S
Covellite	CuS
chalcopyrite	CuFeS ₂
Bornite	Cu ₅ FeS ₄
Enargite	Cu ₃ AsS ₄
Tennantite	(Cu,Fe) ₁₂ As ₄ S ₁₃
Tétrahédrite	(Cu,Fe) ₁₂ Sb ₄ S ₁₃
Pyrite	FeS ₂
Pyrrhotite	Fe _{1-x} S
Mispickel	FeAsS
Carbonates	
Calcite	CaCO ₃
Dolomite	(Mg,Ca)CO ₃
Magnésite	PbCO ₃
Malachite	ZnCO ₃
Cérusite	PbCO ₃
smithsonite	ZnCO ₃
Sulfates	
Barytine	BaSO ₄
Anglésite	PbSO ₄
Célestine	SrSO ₄
Fluorures	
Fluorine	CaF ₂
Tungstates	
Scheelite	CaWO ₄
Phosphates	
Apatites	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH,F)

I.4 Industrie d'enrichissement par flottation en Algérie

Les concentrés produits, en l'occurrence par flottation comme procédé d'enrichissement, dans des usines qu'on surnomme laverie, constituent des matières premières de qualité pour des usines électrochimiques productrices de métaux purs, et présentent des charges relativement faibles quant à leur transport et leur exportation.

La production nationale des concentrés de zinc et de plomb est assurée par la mine de CHAABET EL HAMRA et la mine d'EL ABED [21].

I.4.1 La mine de Chaabet el Hamra

C'est un gisement situé au Sud-Est de Sétif. Au début de l'exploitation sa réserve géologique est estimée à 6,5 millions de tonnes, à raison d'une teneur de 5% en zinc. La capacité annuelle installée est de 300000 tonnes de minerai, soit environ 25000 tonnes de concentré de zinc.

I.4.2 La mine d'El abed

Elle est située dans la wilaya de Tlemcen à proximité de la frontière Algéro-marocaine. Sa réserve géologique est estimée à 8,9 millions de tonnes à 2,9% en plomb et 3,7% en zinc. La production de la laverie d'El abed en 1995 s'élève à 7500 tonne en concentré de zinc et 1700 tonnes en concentré de plomb. Cette production est loin de satisfaire les besoins de l'usine électrochimique de Ghazaouet. La demande annuelle de cette dernière est de 80000 tonnes, besoins couverts en grande partie par l'importation [21].

I.4.3 Installations d'enrichissement par flottation

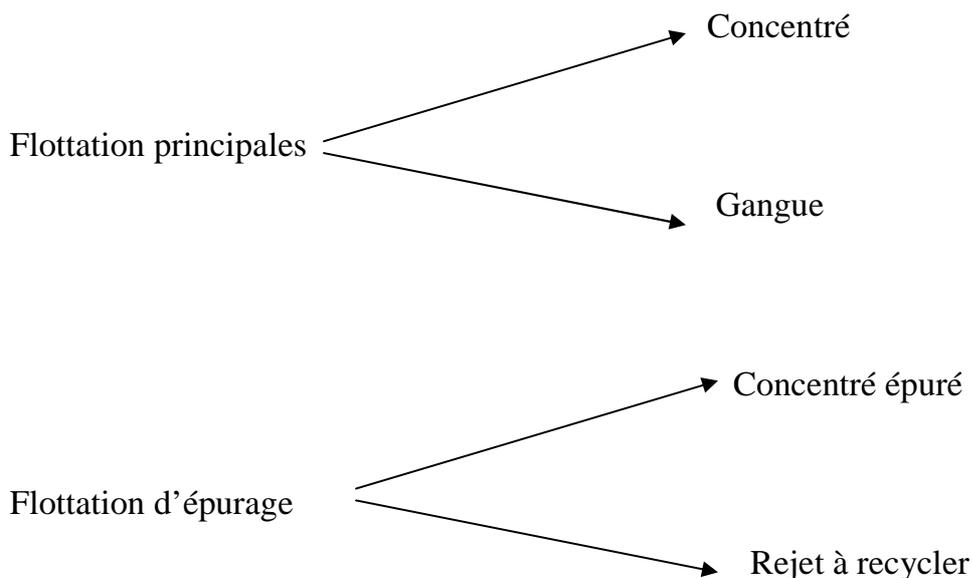
A) laverie de Kherzet Youcef

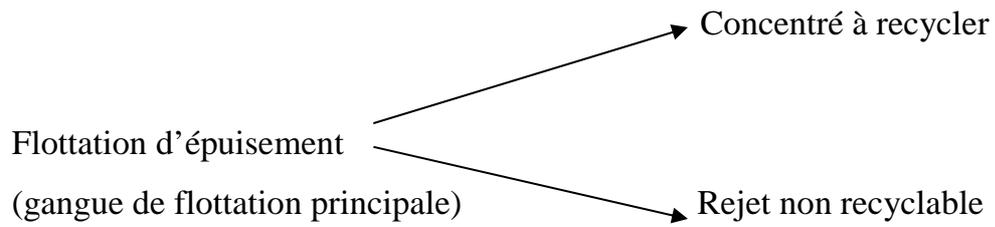
L'usine de Kherzet Youcef a été construite sur le site d'un gisement plombo-zincifère et constitue une laverie dotée d'installation les plus complètes, permettant le traitement mécanique du minerai et son enrichissement par flottation. Avant 1986, le minerai traité à l'usine provenait du site même, étant du type plomb/zinc le schéma linéaire des opérations de traitement est présenté à la figure I-2 annexe 1. Une inondation s'est produite à la mine ce qui avait contraint l'arrêt de son exploitation. Dès lors l'usine a repris l'activité pour le traitement d'un autre minerai, celui de Chaabet el Hamra qui est zinco-pyriteux. Le processus technologique est révisé en conséquence. le schéma linéaire est donné par la figure I-3 annexe 1 .

Dans l'industrie, la flottation se fait en continue et vient après un traitement mécanique du minerai. La matière première est constituée de minéraux valorisable et la gangue ou le stérile, le résultat du traitement est la production d'un ou plusieurs concentrés (zinc +plomb, zinc +fer) et d'un ou plusieurs rejets.

Selon le modèle d'infrastructure de l'usine de Kherzet Youcef , un aperçu sommaire serait donné sur chacune des étapes entrant dans le traitement d'enrichissement par flottation :

- 1) Concassage du minerai : l'usine contient deux concasseurs. Le premier de type à mâchoire, recevant le tout venant ; le second servant le produit non conforme arrêté par un crible de type à cônes. L'acheminement du minerai dans cette zone de concassage est assuré par un tapis roulant.
- 2) A ce stade le traitement est humide. Entre les deux broyeurs du type à boule est intercalé un classificateur à vis, ce dernier sert à sélectionner le minerai n'ayant pas atteint la maille de libération (0,074 μm), pour être renvoyé de nouveau au broyage. Un autre classificateur à cyclone intégré dans le circuit, joue le même rôle. Le minerai ainsi broyé et mélangé avec l'eau en formant une pulpe destinée à la flottation.
- 3) La contenance d'une cellule de flottation est de 1m^3 munie d'un moteur agitateur de 4,5 KW. Le nombre de cellule est moins de 4 pour chaque section. On entend par section les différentes opérations suivantes/





4) Le séchage de la pulpe de concentré, à la sortie d'épuration est déversé dans des bacs pour un épaissement, pour être ensuite pompée vers les sécheurs de type à tambours. Le produit séché est stocké en vue de sa commercialisation.

REACTIFS DE FLOTTATION DES SULFURES

II. 1 Introduction

Le minerai extrait du sol comporte une certaine quantité de substances stériles lourdes (la gangue) qu'on s'efforce d'éliminer dès la sortie de la mine pour diminuer le coût du transport vers les usines de traitement. Dans le cas des minerais sulfurés la technique de flottation est généralement effectuée [22]. Cette technique consiste à séparer la substance valorisable du stérile. A cet effet la poudre minérale est mise en suspension aqueuse, des ajouts éventuels sont effectués pour ajuster le pH, modifier les propriétés de surface de particules à l'aide de collecteurs, former des mousses stables. D'autres ajouts permettent de moduler l'action des agents collecteurs ; des déprimants augmente le mouillage, des activants inhibent les effet de déprimants. Par ailleurs, une arrivée d'air permet de former des bulles qui entraînent en surface les éléments valorisables. Après séchage, ces derniers donnent des concentrés.

II.2 Réactifs de flottation des sulfures

II.2.1 Collecteurs de flottation

Les collecteurs utilisés industriellement, sont des substances anioniques, appartenant à la famille des thioels dont la chaîne hydrocarbonée est courte dont les concentration utilisées industriellement sont très faibles . Ces produits très sélectifs, sont les xanthates et les dithiophosphates, ils sont utilisés comme collecteurs des sulfures [23, 20]. L'adsorption des collecteurs sur les sulfures est basée sur la stabilité des sel métal-thiol. Plus la chaîne hydrocarbonée est longue, plus le complexe formé sur la surface est stable et plus la récupération des espèces est facile. Autrement dit, le phénomène de flottation résulterait d'une adsorption chimique du surfactant ionique le revêtement collecteur le moins soluble, donc le plus stable donnant les meilleurs résultats en flottation.

Le tableau II-1 regroupe les produits de solubilité des complexes alkyloxanthates et alkyldithiophosphates de zinc, d'argent et de cuivre.

Les groupements alkyls sont généralement courts (C_2 (éthyl) à C_6 (hexyl)). Les produits commerciaux sont généralement des sels de potassium ou, de sodium (Tableau II-2)

Tableau II-1 : produits de solubilité des complexes alkylxanthates et alkyldithiophosphates de zinc, argent, et de cuivre.

Métal	Zn	Ag	Cu
Xanthate	$4,90 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-19}$	5,2
Ethyl	$3,40 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-19}$	
Propyl	$3,70 \cdot 10^{-11}$	$3,6 \cdot 10^{-20}$	$4,7 \cdot 10^{-21}$
Isoamyl	$3,10 \cdot 10^{-12}$	$5,4 \cdot 10^{-21}$	
Dithiophosphate			
Diéthyl	1,5	1,2	$1,4 \cdot 10^{-6}$
Dibutyl		5,0.	$2,2 \cdot 10^{-18}$
Diisoamyl	1,0	4,0.	

Tableau II-2 : Principaux collecteurs des minéraux sulfurés (R : radical aliphatique)

Collecteur	Formule	pH de mise en oeuvre
Alkyldithiocarbamates (xanthates)	$\begin{array}{c} \text{R-O-C} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{S}^- \end{array} \\ \text{K}^+ \end{array}$	8 - 13
Dialkyldisulfures (dixanthogène)	$\begin{array}{c} \text{R-O-C} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{S-S} \end{array} \\ \text{C-O-R} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{S-S} \end{array} \end{array}$	1 - 11
Dialkyldithiophosphates	$\begin{array}{c} \text{R-O} \diagdown \text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{S}^- \end{array} \\ \text{R-O} \diagup \end{array} \text{K}^+$	4 - 12
Dialkyldithiocarbamates	$\begin{array}{c} \text{R} \diagdown \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{S}^- \end{array} \\ \text{R} \diagup \text{N-C} \end{array} \text{K}^+$	5 - 12

Il existe aussi des collecteurs chélatants, qui présentent peut être un intérêt dans le futur, bien qu'actuellement ils n'aient guère dépassé le stade de laboratoire. Ce sont des macromolécules qui forment sélectivement un composé superficiel avec un métal, grâce à un ou plusieurs groupes fonctionnel.

propriétés des xanthates et dithiosels

Ces collecteurs solubles sont entièrement ionisés pour des concentrations de l'ordre de celle employées en flottation.

Le pH influence la nature du collecteur suivant l'équation :

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right).$$

I.W.Wark et collaborateurs [24] ont montré qu'il existe un pH critique au dessus duquel aucun minéral ne flotte. Ce pH est fonction du minéral, du collecteur et de la température. Ces auteurs ont étudié les conditions de flottabilité de la pyrite, de la galène et de la blende (figure II-1), ces courbes sont tracées dans les conditions suivantes:

$[\text{X}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = \text{constante}$. $[\text{X}^-]$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ représentent respectivement les concentrations du collecteur et celle de l'ion hydronium.

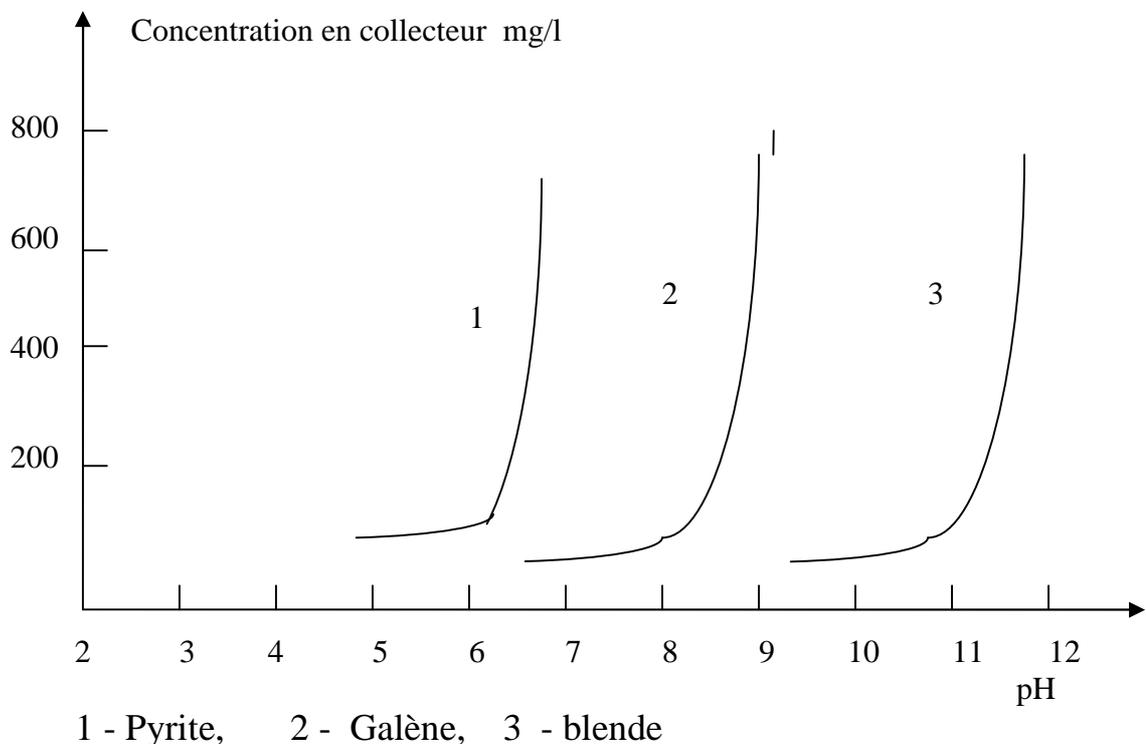
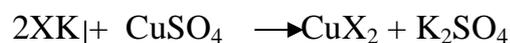


Figure II-1 : Valeurs du pH critique de flottation de la pyrite, galène et blende

Les valeurs critique de pH pour la flottation des minerais sont limitées dans les domaines suivants :

* Pyrite : pH de 4 à 7. * galène : pH de 7 à 9. * blende : pH de 9 à 12.

Les xanthates donnent des composés insolubles avec les métaux lourds. Avec le cuivre, on obtient les équations suivantes :





- Mode d'action

L'adsorption des xanthates sur les sulfures dans le procédé de flottation fait appel à la chimisorption..

Des études faites dans ce domaine ont montré que l'oxygène est un facteur de première importance, ainsi ces auteurs ont confirmé que [24] :

- l'oxygène est adsorbé sur les surfaces minérales avant les autres gaz.
- La surface d'un sulfure dépourvue d'oxygène est mouillable.
- L'affinité des sulfures pour l'oxygène, conditionne la cinétique de la réaction.
- La quantité d'oxygène nécessaire va en augmentant suivant la série : galène, pyrite, chalcopirite, pyrrhotite et mispickel. Ils pensent que l'oxygène provoque la déshydratation de la surface minérale, permettant la fixation des molécules de xanthates. L'utilité pratique de ces études, réside dans le fait que l'oxygène est un facteur de contrôle important dans les laveries en U.R.S.S, qui traitent par flottation sélective le cuivre, le plomb et le zinc.
- De façon corrélative l'oxygénation des sulfures, influence énormément le temps d'adhésion d'une bulle avec la surface minérale.

Irving Langmuir [24] suggéra que les substances dites collecteurs forment des couches monomoléculaires à la surface des particules solides.

- Le procédé par lequel le collecteur est fixé à la surface du minerai, est le phénomène d'adsorption. La substance adsorbée à la surface du minerai forme une couche hydrophobe, ce qui donne à ces minéraux la capacité d'adhérer aux bulles d'air et de monter à la surface sous forme de mousse minéralisée (figure II-2).

- Taggart a montré également l'existence d'un mécanisme d'échange d'ions, entre les particules du minerai en suspension et le collecteur à l'état ionique dans la solution.

Mécanisme de la collection

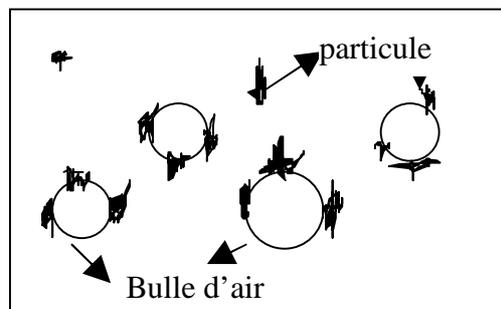


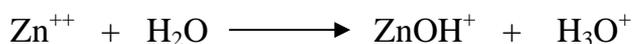
Figure II-2: Schéma relatif au mécanisme de collection des particules minérales par les bulles d'air.

Le mécanisme de collection de l'éthyle xanthate - pyrite a été étudié par la méthode électrochimique suivie d'une méthode spectroscopique [25]. Ces études ont mis en évidence qu'à la surface des grains de pyrite, il y a formation de plusieurs couches de Fe(III)-xanthate. Ces couches hydrophobes s'accrochent au bulles d'air, ainsi donc les grains de pyrite sont récupérés à la surface.

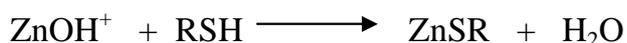
D'autres études [26,27] menées par spectroscopie infrarouge à Transformé de Fourier, par spectrophotométrie d'absorption atomique et par calorimétrie ont montré que le complexe d'éthyle - xanthate Zn(II) couvre la surface de la sphalérite par chimisorption. Par contre l'ion diéthyle dixanthogène s'attache à la surface de la pyrite par physisorption.

II.2.2 Les activants des minéraux sulfurés

L'activation de la blende a fait l'objet de nombreux travaux ayant trait, soit à l'action du pH, soit à l'action des cations comme le cuivre et l'argent. Récemment, il a été démontré une activation due à la non ionisation du collecteur sulfhydryle. Le mécanisme de flottation de la blende avec ces composés de différentes activités a été interprété par certains auteurs [27] comme la chimi-sorption des molécules de collecteurs non ionisées sur les sites superficiels hydratés. L'adsorption des groupes hydroxyles sur la surface de la blende peut être représentée par les équilibres suivants :



L'adsorption de molécules neutres RSH sur les sites de surfaces hydratées peut être représentée par :



Les travaux réalisés par Steiniger [28], montrent que seuls les collecteurs hydroxyles ionisés ne peuvent remplacer les groupements hydroxyles, par suite de la faible énergie de formation des sels de zinc. De plus, à des valeurs de pH acide le nombre de sites de surface hydratée est réduit gêne l'adsorption du collecteur. Ces deux effets expliquent que la blende flotte mieux avec les composés sulfhydryles, les moins acides et se trouve activée aux pH de l'ordre 8 à 9.

Le mode d'action de la blende le plus connu est l'activation par les ions cuivre. La constante d'équilibre de la réaction à 25°C [20] :

$$K = \frac{[\text{Zn}^{+2}]}{[\text{Cu}^{+2}]} = 9.10^{-10}$$

La structure formé à la surface correspond une covelline orientée sur la blende. En présence de thiols et d'oxygène, il se forme à la surface activée un film continu de CuS partiellement recouvert de CuRS et de RSSR adsorbé. D'autres travaux ont été faits dans ce domaine [27] qui ont confirmé l'accroissement d'hydrophobicité de ZnS. On observe pour la blende et pour la pyrite que l'activation est réelle à pH acide (figure II-3) et au voisinage du milieu neutre ces minéraux sont déprimés. D'après (Gaudin 1976), et les quantités de cuivre nécessaires sont très faibles immédiates et limitées, alors que les ions Ag^+ ont une action lente, mais leurs adsorptions augmente avec le temps, sans atteindre une limitation nette [29].

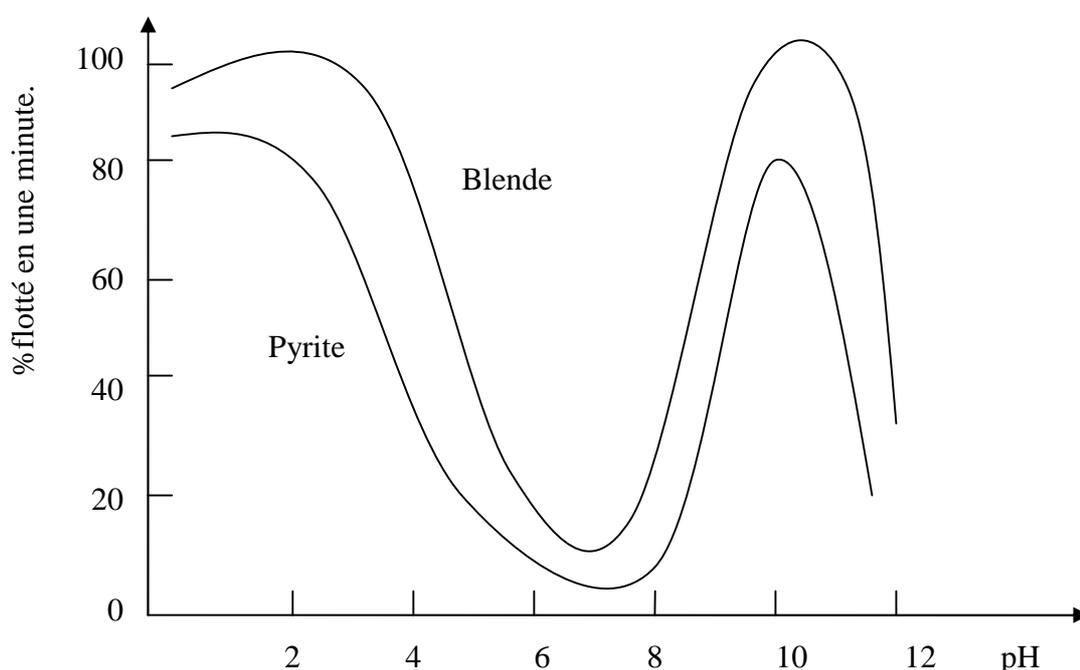
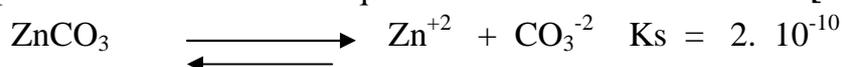
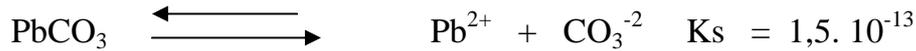


Figure II-3 : Effet du pH sur la flottation de la blende et la pyrite activées par les sulfate de zinc.

* L'activation de la blende par Pb^{+2}

La faible valeur de la constante d'équilibre $K = [\text{Zn}^{+2}]/[\text{Pb}^{+2}] = 10^3$ permet de contrôler la réaction (en déplaçant l'équilibre vers la gauche) avec des quantités relativement faible de réactifs. L'ajout d'ions carbonates contrôle le sens de la réaction par les concentrations d'équilibres des réactions suivantes [20] :





La condition d'équilibre pour la réaction d'activation peut s'écrire

$$K = \frac{[\text{Zn}^{+2}][\text{Pb}^{+2}]}{[\text{Pb}^{2+}][\text{CO}_3^{-2}]} = \frac{[\text{Zn}^{+2}] \cdot [\text{CO}_3^{-2}]}{[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{-2}]} = \frac{2 \cdot 10^{-10}}{1,5 \cdot 10^{-13}} > 10^3$$

la réaction est donc possible vers la droite, ce qui permet de maîtriser l'activation de la blende.

II.2.3 Déprimants des minéraux sulfurés

Ces déprimants peuvent agir, soit par action à la surface minérale, soit par la dépôt du collecteur, en le précipitant sous une forme insoluble.

1) Action des bases

L'addition d'une base fait varier la concentration des ions hydrogène et hydroxydes dans la solution. Dans certains systèmes, notamment en présence de sulfate de cuivre, la chaux ou la soude caustique sont, pour la pyrite, de meilleurs déprimants que les carbonates de soude [30].

2) Action des cyanures de sodium

La dépression des solutions de cyanure a été étudiée en présence d'éthylxanthate [30], les conclusions retenues, montrent que la galène est le seul sulfure qui n'est pas influencé, la température permet de diminuer la quantité de cyanure employée et toute augmentation de la quantité du collecteur, croit celle du cyanure nécessaire pour déprimer. Le phénomène de dépression est interprété par le fait que la concentration des ions cyanure dépend de la constante de dissociation de l'acide cyanhydrique. La dépression est due à l'adsorption des ions OH^- et la formation des hydroxydes.



3) Action de sulfure de sodium

La dépression par le sulfure de sodium dépend étroitement de l'ionisation de l'hydrogène sulfuré suivant les équilibres :

$$K_1 = \frac{(\text{H}^+)(\text{HS}^-)}{(\text{H}_2\text{S})} = 10^{-7},$$

$$K_2 = \frac{(\text{H}^+)(\text{S}^{2-})}{(\text{HS}^-)} = 2 \cdot 10^{-15}.$$

Dans une pulpe de flottation, étant donné les faibles concentrations de sulfure ou d'hydrosulfure de sodium utilisées, on admet que l'ionisation est complète. Le pH basique contrôle la dissociation. Toutefois, ce contrôle est rendu difficile en pratique, par suite de l'oxydation du sulfure et de l'hydrosulfure.

Certains auteurs ont montré qu'il existait, avec le système galène-amylxanthate de potassium et sulfure de sodium, une compétition entre le xanthate et les sulfures de sodium. Les études faites ultérieurement par d'autres auteurs ont montré que le sulfure de sodium permet la désorption des xanthates adsorbées par les minéraux sulfurés et également la désorption des dithiophosphates, l'acide oléique et le fuel adsorbé par la galène.

4) Actions des anions

Les sulfures sont déprimés par les anions, notamment les agents oxydants, tels que les bicarbonates et les permanganates qui sont des déprimants, par transformation des xanthates en dixanthogène, dont les propriétés collectrices sont moindres que les xanthates. Le gaz sulfureux est un déprimant de la blende

Par suite de son action sur les ions de cuivre, les phosphates sont aussi des déprimants dans la flottation des minéraux sulfurés..

5) Actions des cations

Les métaux lourds sont des déprimants des minéraux sulfurés par les xanthates, car ils précipitent sous forme de composés insolubles.

6) La séquestration des ions activants

la séquestration des ions en solution dans une pulpe peut être offerte par l'utilisation de résines échangeuses d'ions. Ainsi la vitesse d'adsorption du cuivre en solution, est deux fois plus élevée pour les résines que pour la blende .

la dépression des sulfures peut être due à :

- a) l'oxydation poussée et sélective des sulfures, dont la surface est transformée en un composé oxydé.
- b) O_2 nécessaire à la flottation des sulfures par les thiols est une maîtrise du pouvoir oxydant de la pulpe permet de moduler l'adsorption.
- c) Les composés de surface métal thiol ou RSSR peuvent être détruits par un pH très acide.

d) le cyanure complexe le cuivre , qui est l'activant de la blende par conséquent peut être utilisé comme déprimant de ce sulfure.

II.2.4 Moussants utilisés

Il est possible de considérer la flottation comme un procédé de séparation faisant intervenir trois étapes principales [31] :

- La modification des sulfures minérales.
- Le contact entre les bulles et les particules minérales
- La séparation de la phase bulle- particules de la phase liquide- particules.

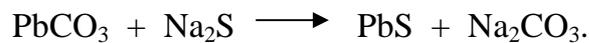
Les moussants interviennent dans la deuxième et la troisième étape. Ce sont des corps dont l'utilisation correspond à la création d'une mousse et qui, de ce fait, permettent la séparation des particules hydrophobes et hydrophiles. Les propriétés moussantes de certains huiles sont dues à la présence de certains fonctions tels que le -OH, -COOR, -CO, soufre, -OSO₂OH, la fonction amine et les composés aromatiques. Le moussant par définition, intervient au niveau de l'interface liquide-gaz. Il a pour fonction essentielle, de contrôler la distribution granulométrique des bulles d'air, d'assister la collection des solides par co-adsorption à l'interface solide/liquide et de former une mousse stable à la surface de la cellule. Cependant, le choix du moussant est restreint, car, s'il possède des propriétés détersives, il peut exister un antagonisme entre ce dernier et le collecteur. On utilise généralement, des huiles de goudron, de bois, de pin en particulier pour remplir ce rôle.

Les moussants doivent idéalement posséder les propriétés physico-chimiques suivantes :

- une faible concentration doit produire une mousse de volume et de résistance mécanique suffisante, pour servir de milieu de séparation pour les solides.
- L'écume doit se briser facilement, après avoir quitté les conditions de pseudo stabilité qui permettent son maintien à la partie supérieure de la cellule de flottation, pour permettre le transport par pompage du concentré.
- La texture de l'écume doit permettre l'élimination des particules solides non flottées.
- La dimension des bulles d'air et leur cinétique de coalescence, doivent être aussi faibles que possible.

- Leur activité chimique, vis à vis de la surface des solides, doit être strictement nulle.
- Posséder une grande stabilité chimique par rapport à des changements brusques de pH, de concentration en sels dissout, etc.
- Leurs coûts relatif doit être bas.

Les principaux agents modifiants le milieu sont : l'acide sulfurique et le sulfure de sodium utilisés pour précipiter les sels solubles qui se trouve dans la pulpe, et aussi pour faciliter le flottage des minerais oxydés en recouvrant leur surface d'une couche de sulfure. :



- les silicates de sodium déflocculent la gangue.
- La soude caustique et la chaux, utilisées pour produire une légère alcalinité.
- Le carbonate de sodium qui précipite les sels de calcium dont, l'effet est généralement nuisible.
- Le cyanure de sodium favorise le flottage de la galène.
- Le sulfate de cuivre qui accélère le flottage de la blende et retarde celui des autres sulfures.

II.3 Flottation sélective

La flottation est une méthode classique utilisée pour la valorisation des minerais sulfurés disséminés dans une gangue carbonatée ou siliceuse, dans le but d'obtenir des concentrés répondants à la demande de la métallurgie extractive. A cet effet, le problème de sélectivité des métaux, a fait la préoccupation de plusieurs auteurs. De nombreux schémas de flottation ont été mis au point [32] pour résoudre ce problème, leur choix est en fonction du type de minéralisation. Deux schémas de flottation sont distingués:

- La flottation différentielle, au cours de laquelle on flotte successivement, les sulfures de valeur, dans l'ordre suivant : cuivre, plomb, zinc et pyrite.
- La flottation semi différentielle, dans laquelle on produit un concentré plomb-cuivre qui est différencié par la suite.

Les produits obtenus doivent obéir à certaines fourchettes de teneurs définies par les fondeurs [33]. Dans le cas des amas sulfurés complexes, il est difficile de satisfaire les exigences de la métallurgie extractive comme le montre le tableau V.

Tableau II-III Caractérisation moyennes admises et teneurs moyennes obtenues à partir des amas sulfurés complexes.

Concentré	Caractéristiques admises par les métallurgistes			Résultats obtenus à partir des amas sulfurés.		
	Cuivre	Plomb	Zinc	Cuivre	Plomb	Zinc
Teneurs%						
Concentré de cuivre	23 - 28	< 4	< 4	17 -25	3 - 7	3 - 11
Concentré de plomb	< 2	62 - 75	4 - 7	1 - 5	35 - 55	3 - 30
Concentré de zinc	< 1	1 - 2	53 - 58	0,5 - 3	1 - 5	45 - 55

II.4 principes physico-chimiques de la flottation

Le minerai finement pulvérisé, est mis en suspension dans l'eau, la pulpe ainsi obtenue est traitée avec certains réactifs chimiques, appelés collecteurs, dont le rôle est de rendre hydrophobe la surface des substances solides. Pour rendre sélective l'action du collecteur, d'autres réactifs sont utilisés, servant à activer ou déprimer un minéral donné [34].

La pulpe, ainsi obtenue, est introduite dans la cellule de flottation, qui n'est qu'un réacteur muni d'un agitateur à travers duquel l'air nécessaire à la flottation passe du bas vers le haut.

La dimension des bulles d'air, est contrôlée par l'agitation et la présence d'un agent surfactant à l'interface liquide- gaz, appelé moussant. Ces dernières, se fixent sur les particules solides, dont la surface est hydrophobe et sous l'action de la poussée d'Archimède résultante, l'ensemble particules-bulles d'air flotte à la surface du réacteur. Suivant la quantité et le type de moussant utilisé, on peut former une écume dynamiquement stable à la surface de la cellule où vont se rassembler les particules flottées. L'écume ainsi enrichie en phase solide est dégagée, et constitue le concentré de flottation. La gangue est récupérée au fond de la cellule.

II.4.1 - Hydrophobicité de surface

On applique en qualité de collecteur, les agents de surfaces organiques qui renferment un groupement polaire et un autre non polaire. Les groupements polaires, des molécules absorbées du collecteur, sont orientées vers la particule minérale et leurs groupements non polaires sont tournés vers l'eau en formant une couche hydrophobe. Le phénomène d'hydrophobicité de surface joue un rôle très important dans la compréhension du procédé de flottation, qui peut ainsi s'interpréter en terme de chimie physique des surfaces mettant, en jeu l'angle de contact entre une bulle d'air et la surface d'un solide dans un liquide, comme il a été décrit selon Youg-dupré [24].

En pratique, des angles de contacts θ de l'ordre de 30 à 40° sont suffisants pour assurer l'hydrophobicité nécessaire à la flottation. Au voisinage et au contact d'un solide hydrophobe, l'épaisseur du film d'eau qui est au contact avec le solide, est amincie par des phénomènes hydrodynamiques, et on observe une rupture de la couche d'eau qui devient instable;.Ce phénomène est plus ou moins rapide suivant la valeur de l'angle de contact θ .

II.4.2 Propriétés des sulfures en solution aqueuse

Deux phénomènes importants interviennent et ont une influence sur le comportement des sulfures mis en solution aqueuse :

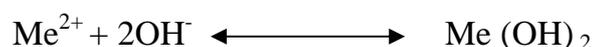
- Insolubilité : Les sulfures en solution aqueuse sont caractérisés par une très grande insolubilité des réactions de type [20] :

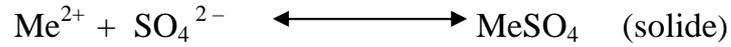
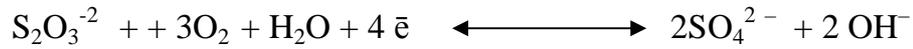


donnant lieu à des produits dont le PKs est très élevé de l'ordre de 20

- Instabilité en présence d'eau et de l'air :

Les sulfures, en présence d'eau d'air sont très instables. Ce sont des réactions de type :





Elles sont toutes possibles. On remarque donc que, en raison de la présence du gaz carbonique dissout et en fonction de la solubilité relative des carbonates par rapport aux sulfates, thiosulfates, etc..., le composé de surface peut être transformé, par un mécanisme d'échange d'ions, en un carbonate de surface.

Après flottation les concentrés contiennent 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.

SITUATION GEOGRAPHIQUE ET COMPOSITION MINERALOGIQUE

III. Introduction

La production nationale en concentrés de zinc et de plomb est loin de satisfaire les besoins en matières premières de la métallurgie extractive. A cet effet, d'énormes investissements dans la recherche et le développement miniers ont été menés. Des gisements importants sont en exploitation et d'autres ont été découverts, parmi lesquels on peut citer celui de Boudoukha situé au N-E du pays et le gisement d'Amizour découvert vers les années 80 et considéré comme le plus grand gisement poly métallique du sous sol algérien, auquel notre présente étude sera consacrée.

Le minerai qui fait l'objet de ce travail se trouve classé dans le type volcano-sédimentaire. C'est un gisement qui a fait l'objet d'une prospection détaillée par l'O.R.G.M.

III.1 Situation géographique et aperçu historique

Le gisement de Oued Amizour, est l'une des plus grandes réserves naturelles en zinc et en plomb [35] sur tout le territoire national. Découvert vers les années 80, il est situé à 10 Km de la ville de Bejaia et à 2 Km de la route nationale N° 26, il porte pour nom «gisement d 'Ait Bouzid» sur la carte des indices de prospection (figure.III-1).

L'aire du gisement fait partie du massif montagneux d'Amizour, constituée par des roches volcano-sédimentaires et intrusives et couvrant une superficie de 70 Km² environ.

Le massif montagneux est caractérisé par un relief accidenté à versant rapide (45°) jusqu'à parfois escarpement rocheux . Au sud, le massif culmine à 941m. L'altitude 731 m caractérise la région du gisement dans la partie Est. La côte la plus basse est de 30 m à 2km au Nord-Ouest du gisement.

Le réseau hydrographique du massif est très ramifié. La plupart des oueds sont tributaires de oued Soummam. Leurs versants sont abrupts, leurs vallées en V sont étroites et inaccessibles. Le climat de la région est subtropical, méditerranéen modérément chaud et humide en hiver. La température moyenne annuelle est +17 à 20°C. Elle atteint +35 à 40°C en été et -2°C en hiver.

A l'encontre du gisement de Oued el Kebir, voisin et similaire dans sa position géologique, les études de potentialités métallifères du massif de Oued Amizour , sont de beaucoup plus courte durée historique. Dans le temps on peut les diviser en deux étapes :

La première commence à la fin du siècle dernier pour se terminer en 1980, la seconde, beaucoup plus riche en recherches géologiques, mais beaucoup plus brève se poursuit de 1980 à nos jours.

En 1889, J. Curie et G. FLAMAND ont donné un âge aux roches éruptives, précisé plus tard par L. GLANGEAUD. Cette dernière publie entre 1928 – 1934 une série d'articles relatifs aux massifs Cavallo, Oued Amizour et autres. L. GLANGEAUD suppose que les intrusions de Cavallo, se sont formées à une faible profondeur et que leur contact tectoniques résultent du refroidissement des solutions magmatiques peu mobiles.

La position du massif d'Amizour dans la structure du nord algérien est indiquée sur la figure III-2 (Saverov, 1993)

Le gîte métallifère principal a une lenticulaire compliquée, étirée en plongeant et doucement du Nord Nord-Est au Sud Sud- Ouest. Dans ses études prospectives, l'O.R.G.M a effectué plusieurs sondages sur toute l'étendue du gisement., qui constitue un réseau d'évaluation de base (figure III-3). Les échantillons prélevés depuis la surface à des profondeurs pouvant atteindre environ 500m, sont présentés sous forme de carottes cylindriques.

La largeur de la zone métallifère dans la partie centrale qui est la plus étudiée est de 350 – 370 m. L'épaisseur maximale de la zone métallifère principale est de 200 m au centre du gisement la coupe géologique schématique du gisement est présentée par la figure III-4. Elle montre une structure cassante et une stratigraphie conforme aux gisements polymétalliques.

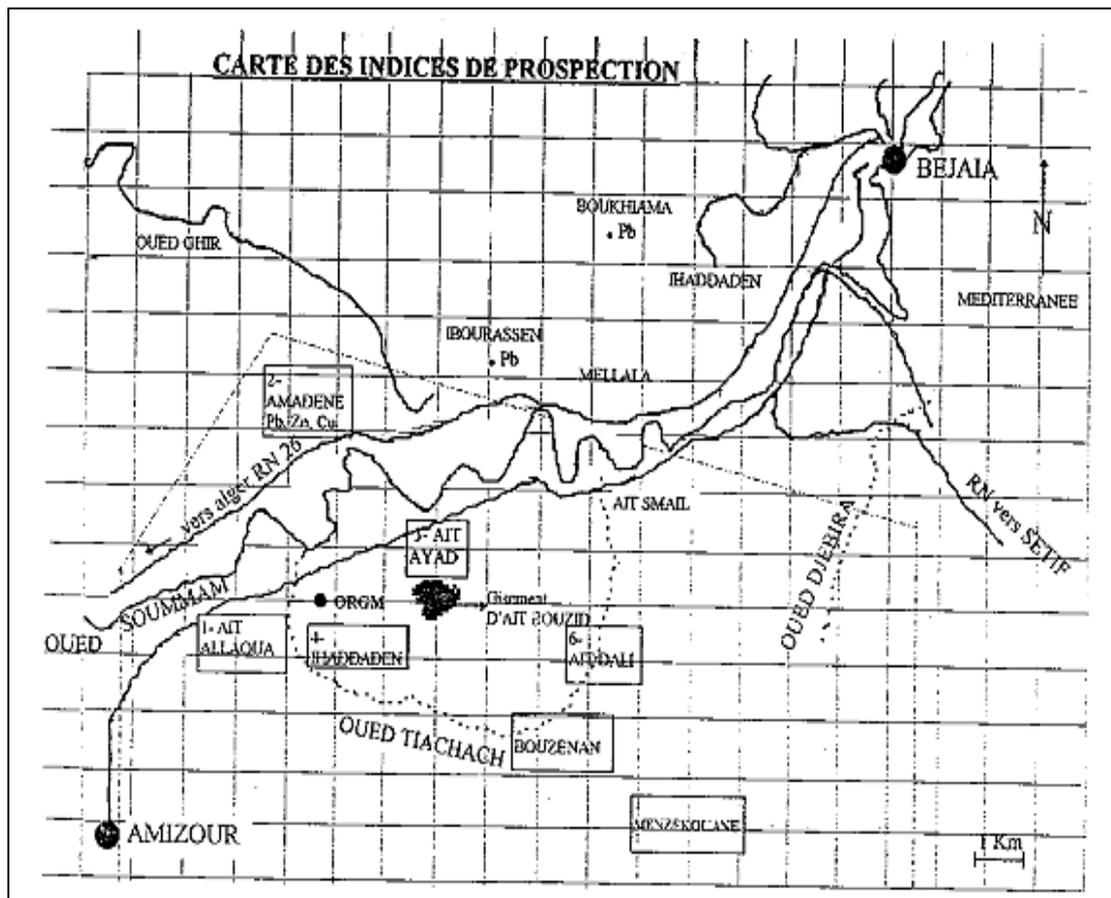


Figure III-1: Carte d'indice de prospection

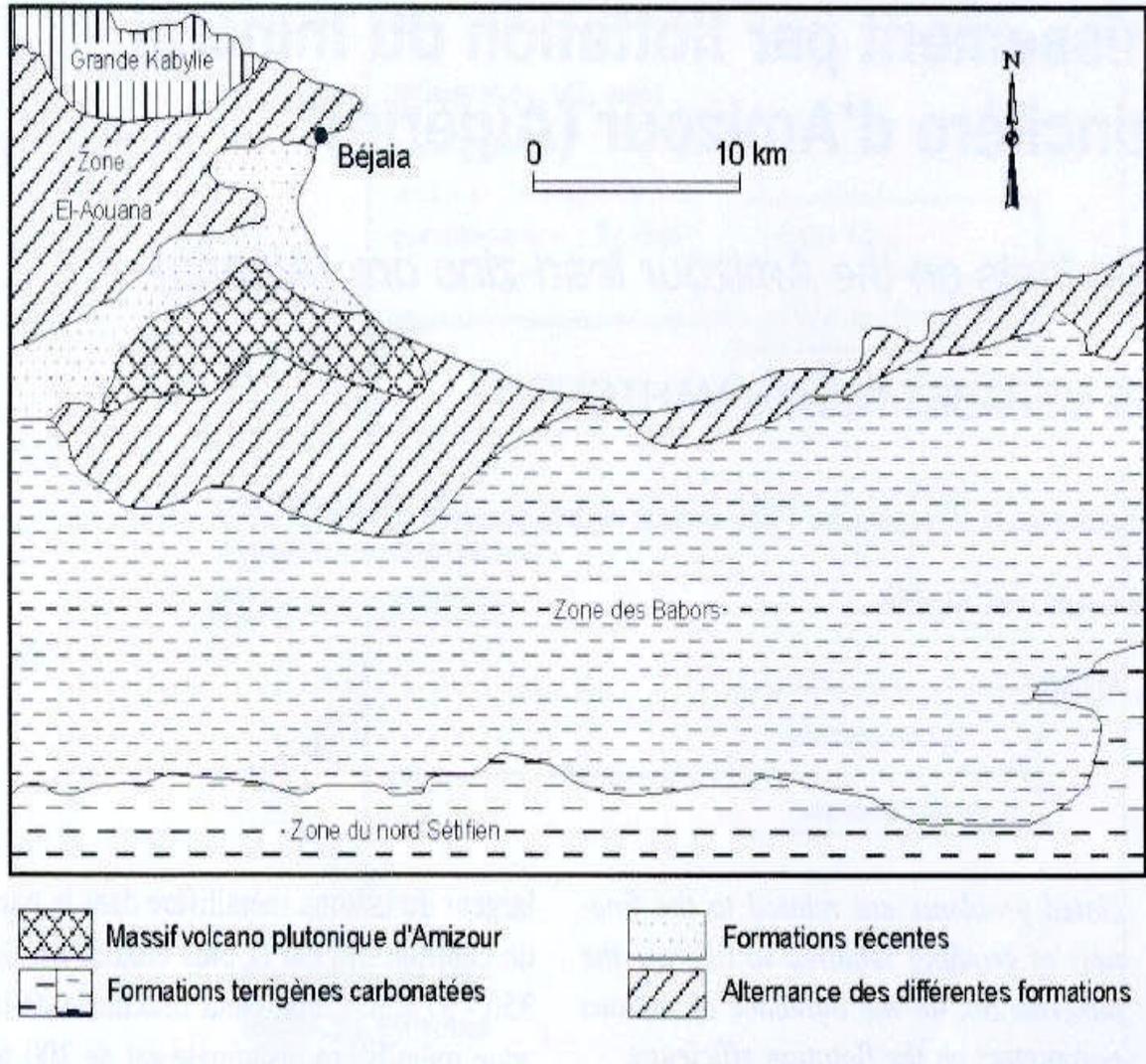


Figure III-2: Position du massif Amizour dans le contexte structurale du nord algérien

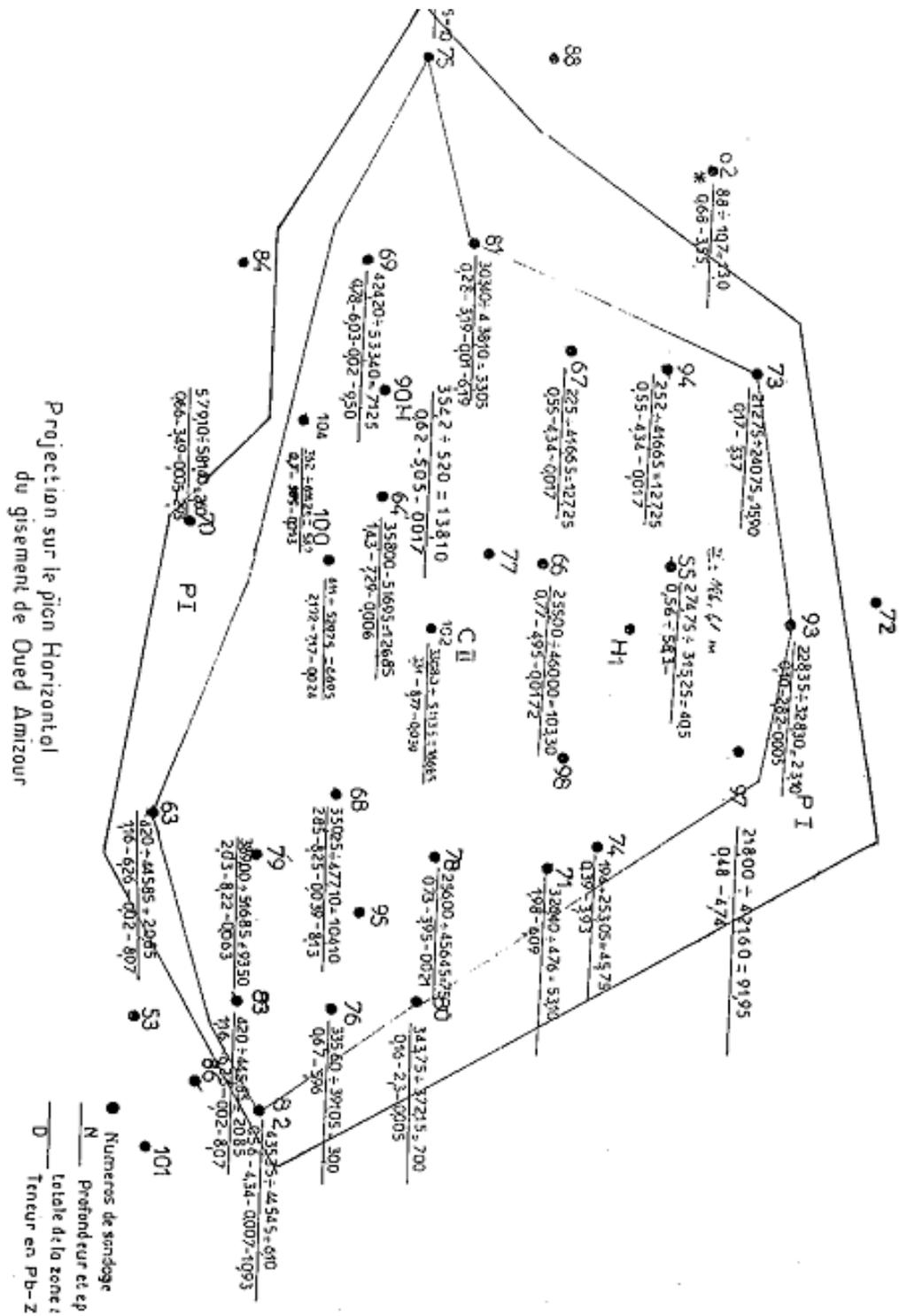


Figure III-3 : Projection sur le plan horizontal du gisement de Oued Amizour.

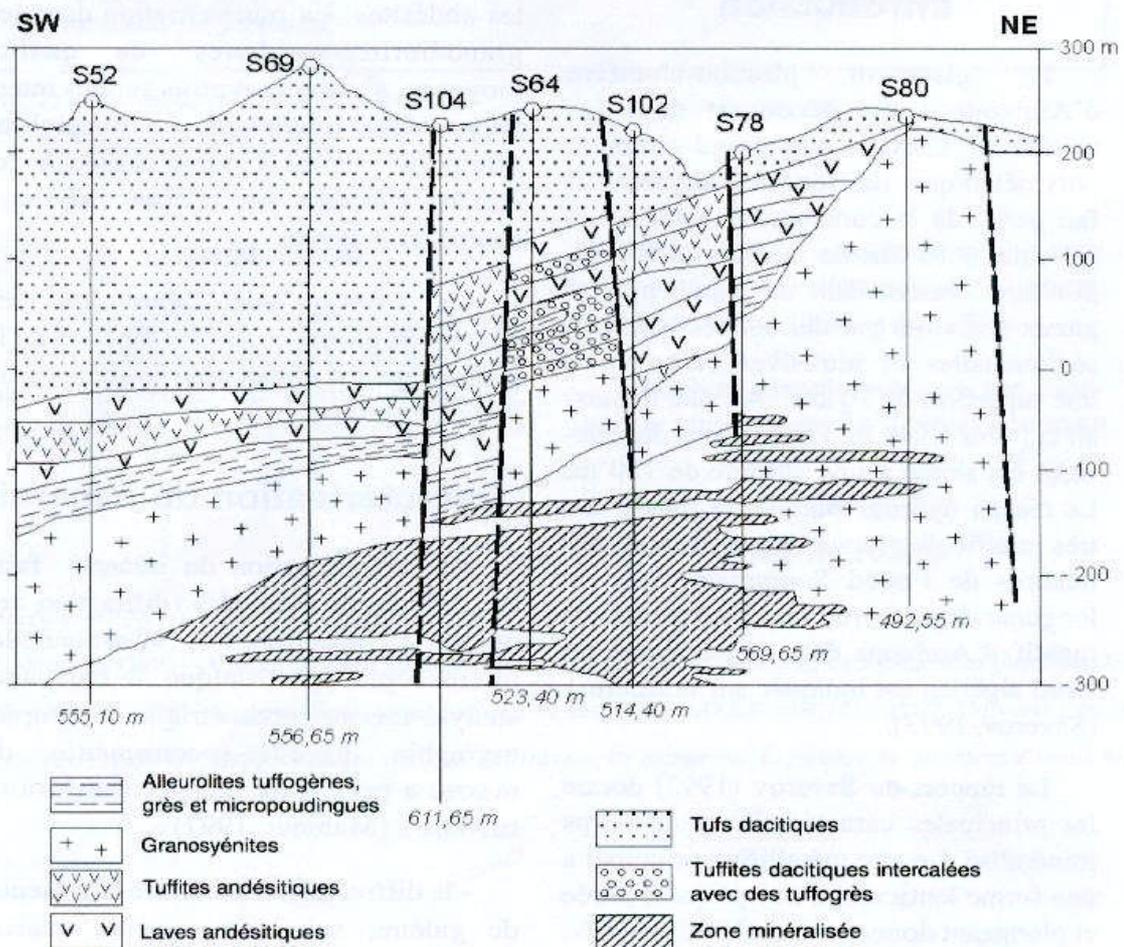


Figure III-4 : Coupe géologique schématique du gisement d'Amizour, avec position de quelques sondages.

III. 2 Aperçu sur la minéralisation plombo-zincifère d'Amizour

La composition minéralogique du minerai d'Amizour se caractérise par la présence principalement de la pyrite, de la sphalérite, de la galène, de la marcassite et de la melnicovite. Les minéraux de gangue sont représentés par le quartz, la séricite, la caolinite et la calcite [35].

Les minéraux sulfurés sont généralement ceux qui sont considérés comme utiles et ils prédominent la composition du minerai.

III.2.1 Composition minéralogique

Les principaux composants utiles du minerai sont le zinc et le plomb et en proportion de 4:1 à 5:1 inégalement réparties. Les composants utiles auxiliaires sont représentés par le cadmium, le soufre pyriteux, le thallium. La répartition des

principaux composants utiles est irrégulière et varie de 1 à 10%. La zonalité verticale dans la répartition des composants utiles se manifeste vaguement et s'exprime par la diminution, avec la profondeur, des teneurs en plomb au centre du gisement et sur son flanc Est, dans les sondages 66, 68, 71 et probablement 79.

La zonalité horizontale (longitudinale) se révèle dans le sens de la direction de la zone métallifère principale. Les deux zonalités se traduisent par l'augmentation des teneurs en zinc et la diminution de celles en plomb suivant les recoupements métallifères vers l'Ouest (sondage 67, 69, 75), vers le Nord (sondage 55, 74) et vers le sud (sondage 63), du centre du gisement (sondage 64, 77, 68, 79).

La composition minéralogique à travers les études faites par l'ORGM fait distinguer 43 minéraux. Beaucoup d'entre - eux appartiennent à différentes phases de formation du gisement. De ce fait ils sont considérés comme des minéraux à plusieurs générations (tableaux III-1, III-2)

Le groupe génétique hypogène est représenté par 29 minéraux dont 9 sont essentiels, 6 secondaires et 14 rares. Un bon nombre de minéraux existent en plusieurs générations.

Le groupe génétique supergène réunit 14 types de minéraux dont 3 sont essentiels, 4 secondaires et 7 rares. Tous les minéraux résultent de l'action des altérations hypergènes postérieures sur les minéraux du groupe génétique hypogène. Leur formation se développe suivant les fissures, les plans de stratification de différentes espèces.

III.2.2 Distribution des teneurs

Les teneurs en élément Pb-Zn dans le minerai d'Amizour pour les différents sondages sont inégalement réparties. L'amplitude de variation des teneurs est importante dans le même sondage et d'un sondage à un autre.

Les calculs statistiques effectués à travers l'ensemble des sondages montrent une teneur moyenne en Pb de 2,67 % et en Zn de 12,65 %. Le coefficient de variation des teneurs en plomb et en zinc varie en fonction de la profondeur du sondage et diffère d'un sondage à l'autre (annexe 1). Le tableau III-3 regroupe les teneurs maximales en plomb et en zinc dans l'ensemble des sondages.

Sur la figure III-5, nous remarquons que la teneur en Pb est plus ou moins stable pour les sondages 55 à 94 et à partir du sondage 95 on remarque une importante fluctuation avec un maximum de teneur en Pb (21%) au niveau du sondage 100. La

teneur en zinc est maximale pour le sondage 79 et elle est minimale pour le sondage 71. L'amplitude de variation de la teneur en Zn sur l'ensemble des sondages atteint 32 % . Ce qui peut poser des problèmes pour la stabilité et la qualité du minerai.

Tableau III-1 : Minéraux essentiels et secondaires hypogènes et supergènes

Groupes génétiques	Essentiels	Formules	Secondaires	Formules
Hypogènes Hydrothermales	Quartz Sericite Kaolénite Calcite Sphalérite Galène Marcacite mélnicovite Pyrite	SiO ₂ Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ CaCO ₃ ZnS PbS FeS ₂	Epidote Alunite Tennantite Sidérose Baritine	K ₂ SO ₄ (Al ₂ SO ₄) 2Al ₂ O ₃ 6H ₂ O. (Cu,Fe) ₁₂ Sb ₄ S ₁₃ FeCO ₃ BaCO ₃
Supergènes	Anglésite Cérusite Smithsonite	PbSO ₄ PbCO ₃ ZnCO ₃ .	Malachite Hydrozincite Limonite	Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂ Fe ₂ O ₃ (H ₂ O) _n

Tableau III-2: Minéraux rares hypogènes et supergènes

Groupes génétiques	Rares	Formules chimique
Hypogènes Hydrothermales	Hématite Magnétite Soufre natif Dickite Nacrite muscovite Mackinovite Pyrohotite Chalcopyrite Bismutite Anhydrite casolite	Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ S FeS Fe _(1-x) S CuFeS ₂ Bi ₂ S ₃ CaSO ₄
Supergène	Hémimorpite Chalcosite Statefildite Geothite Cimacite djarlite	Cu ₂ S.

Tableau III-3 : Teneurs maximales en Pb et Zn en fonction des sondages

Sondages	% max Pb	% max Zn	Sondages	% max Pb	% max Zn
S55	0,64	6,53	S80	0,49	3,9
S63	0,77	3,82	S81	0,57	6
S64	1,49	7,77	S82	1,03	4,5
S66	1,12	5,56	S83	1	18,5
S67	0,53	4,33	S90	1,02	26
S69	0,19	4,2	S93	0,8	4,2
S71	0,18	2,74	S94	1,2	9,1
S73	0,17	3,38	S95	5,1	21
S74	0,41	4,86	S97	1,5	23
S75	0,53	5,5	S98	2,9	21,9
S76	0,66	5,99	S100	21	24
S78b	0,8	26,5	S102	18	38
S79	1,6	36	S104	5,9	11,6
			Moyenne	2,676	12,649

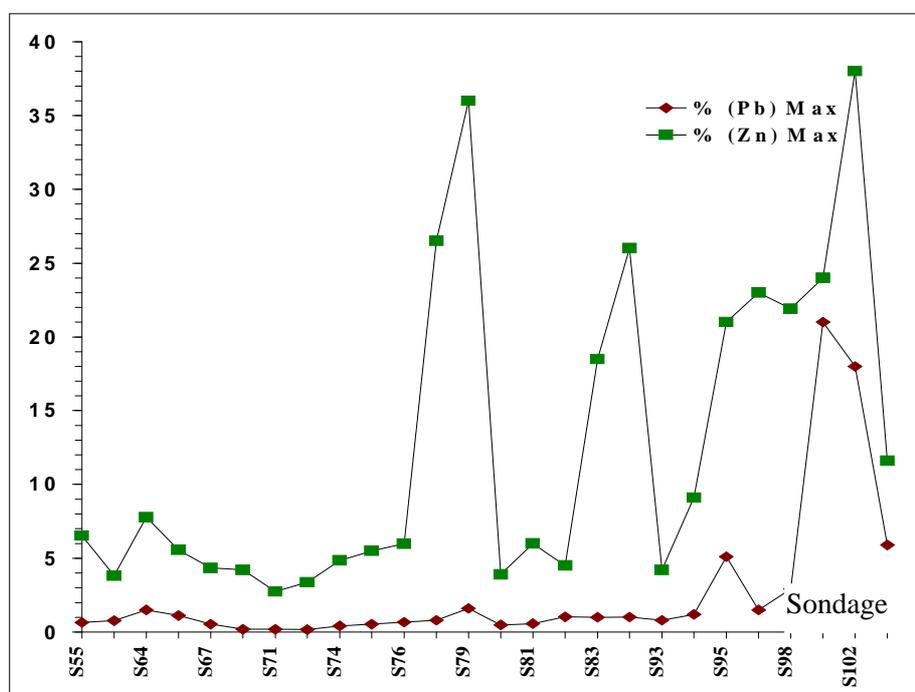


Figure III-5 : Présentation des sondage en fonction des teneurs maximales de Pb et Zn

CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DU MINERAI Pb-Zn

IV.1 Méthodes d'études

Les surfaces polies ont été analysées au microscope optique [36] de type Leitz muni d'une caméra permettant la prise de photos des échantillons représentatifs. L'étude est complétée par la micro-analyse effectuée au microscope électronique à balayage (de marque FEI modèle Quanta 200F et de type Oxford) [37, 38].

Les diffractogrammes X de la poudre minérale naturelle [39] ont été enregistrés sur un diffractomètre Siemens D5000, en utilisant la raie $K\alpha_1$ de cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Les mesures ont été effectuées avec un pas de $0,02^\circ$, l'angle 2θ et un temps d'accumulation d'une seconde par pas.

Cette technique permet de mettre en évidence les composés minéraux cristallins que contient le minerai.

L'échantillon émet des rayons X quand il est bombardé par un faisceau d'électrons d'énergie appropriée. Ces rayons sont caractéristiques du matériau et proviennent de transition entre les électrons des couches internes dans l'atome excité. La longueur d'onde ou l'énergie des rayons X émis par l'échantillon peut être analysée et donne des informations qualitatives et semi quantitatives sur la zone choisie ($300 \mu\text{m}$) dans l'échantillon. L'analyse X par dispersion d'énergie (EDX) est basée sur ce principe

Les spectres infrarouges ont été enregistrés avec un spectromètre Perkin – Elmer 16 PC-IR, entre $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ en utilisant la technique des pastilles de KBr. Les pastilles de KBr ont été effectuées en dispersant 2 mg de la poudre minérale dans 80mg de KBr, le mélange est homogénéisé et bien broyé puis pressé. Cette technique permet de distinguer les groupements moléculaires présents dans le minerai.

Les analyses thermogravimétriques, réalisées au moyen d'un appareil SETARAM TGA92, constitué d'une microbalance à fléau thermique et d'un circuit de gaz.

L'appareil de chromatographie gazeuse couplé à un spectromètre de masse est un MD800 (Fisons Instruments). Il est équipé d'une colonne chromatographique capillaire type J-W Scientifique GS-Q, d'une interface en inox assurant le passage des gaz séparés dans la chambre d'ionisation.

L'analyse quantitative des éléments minéraux, contenus dans le minerai, a été réalisé par la spectroscopie ICP et par fluorescence X.

Le minerai a subi un traitement mécanique (concassage, broyage, homogénéisation et tamisage (norme DIN 4188). Pour déterminer la maille de libération optimale de séparation des constituants minéralogiques (PbS, ZnS), les échantillons séchés, ont été broyés à 0,5 et 0,1 mm et tamisés. Chaque tranche granulométrique obtenue, a subi un broyage et ensuite un tamisage à 80 µm. La détermination des teneurs en plomb et en zinc a été réalisée grâce à un spectromètre d'absorption atomique SAA (type VARIAN. 1275).

IV.2 Préparation mécanique et traitement des échantillons

La matière première nous est fournie par l'O.R.G.M sous forme d'échantillons carottés, Ces derniers sont prélevés lors du forage de trous de prospections dans des secteurs choisis.

Le forage dans un secteur type, dénommé «sondage » est suivi d'un numéro caractérisant le secteur, Le sondage 90, dont proviennent nos échantillons est presque situé à la périphérie du gisement.

Les estimations de l'O.R.G.M pour ce sondage sont :

- La teneur moyenne en zinc $4.753\% < x < 5.15\%$
- La teneur moyenne en plomb $0.609\% < x < 0.64\%$
- La teneur moyenne en cadmium $x = 0.0178\%$

La préparation mécanique du minerai consiste essentiellement à réduire les dimensions de celui-ci jusqu'à des éléments de plus petit volume unitaire, par concassage, homogénéisation et broyage est présenté par le schéma III-1 dans l'annexe II.

Le but de ces réductions est de faciliter le mélange, la dissolution et les réactions physico- chimiques dont l'efficacité est fonction de l'importance de la surface exposée.

La préparation mécanique et le traitement du minerai sont effectués selon le schéma de figure IV-1

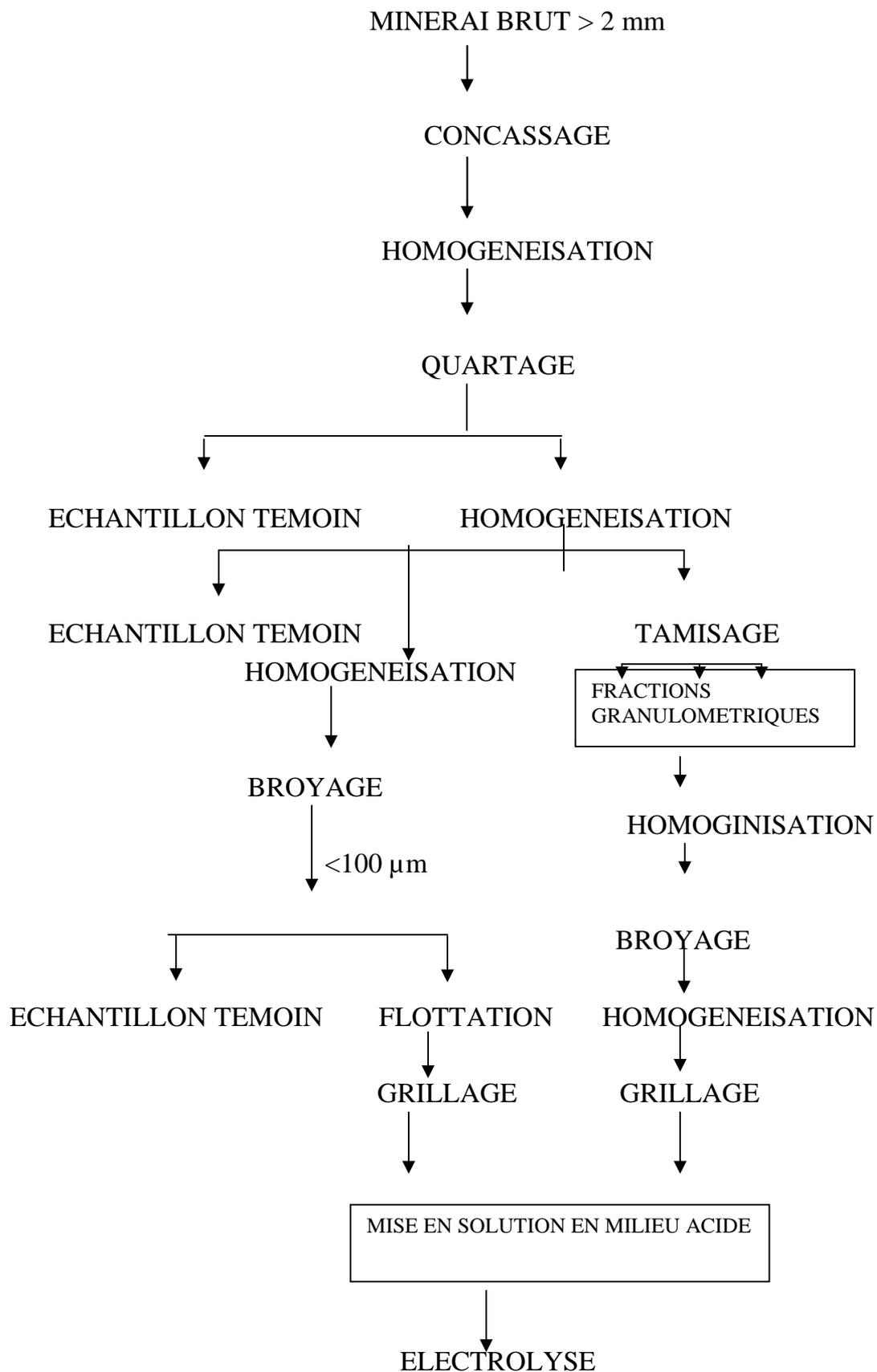


Figure IV-1 : Schéma de traitement du minerai brut

A - Concassage

L'échantillon de taille assez importante est soumis à un concassage à l'aide du concasseur à mâchoire de laboratoire dont la fente de déchargement est établie au préalable.

Les fragments insuffisamment réduits seront reconcassés en diminuant la fente de déchargement du concasseur.

B – broyage

Le broyage du minerai a pour but la détermination de la maille de libération, Il doit être suffisamment poussé pour libérer les particules métallifères unitaires du stérile.

Le broyeur utilisé est un broyeur planétaire à billes, dans lequel le broyage s'effectue par choc et par friction.

C - quartage

Le quartage est un mode de prélèvement d'une masse déterminée à partir d'une grande quantité de minerai, A chaque opération de quartage l'échantillon est réduit de moitié, Il peut être réduit de n fois en respectant les inégalités suivantes :

$$Q_i > K d^2 \quad \text{avec} \quad Q_i: \text{masse initiale}$$

$$m < Q_i / K d^2 \quad d : \text{diamètre initial du plus gros grains}$$

$$m = 2^n \quad n : \text{nombre de quartage}$$

$$(K = 0.1) \quad K : \text{coefficient de répartition de la minéralisation}$$

$$m : \text{masse obtenue après quartage}$$

IV.3 Analyse granulométrique par tamisage

Le tamisage a pour but la décomposition d'un échantillon du minerai en fonction de dimensions différentes, permettant d'aboutir à une représentation précise de l'état granulométrique

Le tamisage se fait à travers une série de tamis d'ouvertures de maille décroissantes, sur un échantillon de masse m. La matière passant à travers les mailles est le tamisât, et celle retenue constitue le refus.

Pour effectuer une séparation granulométrique par tamisage , nous avons broyé l'échantillon représentatif (minerai) à 0.5 mm puis séché à 105 °C. Cette analyse est réalisée à l'aide d'une tamiseuse à vibration réglable et automatique. Les résultats de cette analyse sont portés dans le tableau IV-1 et figure III-2.

Tableau IV-1 : Résultats de l'analyse granulométrique par tamisage

Fractions granulométriques (mm)	Masse (g)	γ_{Refus} (%)	γ_t (%)
> 4	9,1	0,013	0,987
-4 +2,8	19,76	0,0417	0,9583
-2,8 +2	71,6	0,1452	0,854
-2 +1,4	124,5	0,3251	0,6749
-1,4+1	88,2	0,4526	0,5474
-1+0,71	51,9	0,5520	0,4480
-0,71 +0,5	35,6	0,627	0,3730
-0,5 +0,355	51,9	0,6385	0,3215
-0,355 +0,250	35,6	0,7328	0,2672
-0,250 +0,180	37,6	0,7878	0,2122
-0,180 +0,09	38,0	0,8482	0,1518
-0,180 +0,125	41,8	0,8962	0,1038
-0,09 +0,063	33,2	0,9585	0,0417
-0,063 +0,04	43,0	0,995	0,005
Fond du tamis	25,4	1	0
Σ	691,86		

Rendement en % = $(691.86/695.6).100 = 99.46$

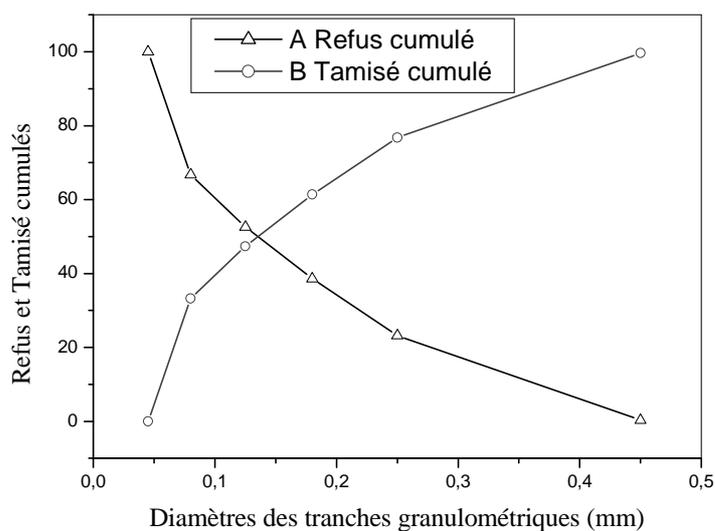


Figure IV-2 : Courbe d'analyse granulométrique des échantillons de Pb/Zn d'amizour

L'analyse granulométrique par tamisage (norme DIN 4188) donne un diamètre moyen $D_{50} = 0.132$ mm et un $D_{80} = 0.25$ mm

IV.4 Distributions des teneurs

Les teneurs en éléments Pb, Zn, Cu, Ag, et Cd dans le minerai Pb/ Zn d'Amizour sont inégalement réparties pour les différents sondages. l'ensemble des sondages montrent une teneur moyenne en Pb de 2.67% et en Zn de 12.65% et l'existence des autres sous forme de traces.

Le tableau IV-2 regroupe la teneur moyenne des différents éléments en fonction de la profondeur du sondage 90.

Tableau IV-2: Présentation des teneurs en Pb, Zn, Cu, Cd, Ag en fonction des profondeurs pour le sondage 90

N°des échantillos	de	à	Pb%	Zn %	Cu %	Cd %
		mètre				
90H/350	349.00	350.40	0.12	1.35	<0.05	0.005
351	350.40	351.00	0.15	1.43	0.005	<0.05
352	351.00	351.40	0.15	1.23	0.013	<0.005
354	351.40	354.20	0.06	0.73	<0.005	<0.005
355	354.20	354.90	0.35	2.38	<0.005	0.01
356	354.90	356.70	0.73	5.25	<0.005	0.015
358	356.70	358.20	0.13	1.13	<0.005	<0.005
359	358.20	359.40	1.13	4.75	0.005	0.015
360	359.40	360.00	1.43	14.50	<0.005	0.043
361	360.00	361.45	0.14	1.83	<0.005	<0.005
363	361.45	363.20	0.75	6.75	0.01	0.015
364	363.20	364.10	0.72	1.88	<0.005	<0.005
366	364.10	366.00	0.75	7.25	0.01	0.023
367	366.00	368.20	1.68	11.00	<0.005	0.038
370	368.20	370.30	0.98	5.00	0.005	0.015
371	370.30	370.80	0.75	2.45	0.032	0.008
372	370.80	372.00	0.50	4.50	<0.005	0.01
373	372.00	373.00	2.65	7.50	<0.005	0.03
374	373.00	374.00	0.80	5.00	<0.005	0.013
375	374.00	375.20	0.21	1.55	<0.005	<0.005
378	375.20	379.40	0.098	1.55	<0.005	<0.005
381	379.40	381.10	0.18	2.75	<0.005	<0.005

382	381.10	382.50	0.20	2.20	0.008	<0.005
384	382.50	385.55	0.14	5.00	<0.005	0.01
386	385.55	386.20	0.60	5.25	<0.005	0.013
387	386.20	387.50	0.30	3.25	<0.005	0.008
389	387.50	389.50	0.26	2.53	<0.005	0.008
391	389.50	391.55	0.45	5.25	<0.005	0.015
393	391.55	392.85	1.55	9.25	<0.005	0.025
394	392.85	394.15	1.00	9.00	<0.005	0.02
395	394.15	395.65	0.75	9.00	<0.005	0.023
396	395.65	396.70	0.40	7.25	<0.005	0.018
397	396.70	399.65	0.45	7.00	<0.005	0.02
399	399.65	399.75	2.30	16.00	0.005	0.043
400	399.75	400.65	0.75	5.75	0.008	0.018
402	400.65	401.80	0.058	0.65	<0.005	<0.005
403	401.80	403.70	0.18	1.93	<0.005	0.005
405	403.70	405.30	0.23	2.50	0.005	0.008
406	405.30	406.50	0.24	3.25	<0.005	0.013
407	406.50	407.60	0.09	2.10	<0.005	0.018
409	407.60	409.40	0.055	1.40	<0.005	0.005
410	409.40	410.40	0.13	2.33	<0.005	0.01
412	410.40	412.00	0.07	2.20	<0.005	0.008
413	412.00	413.50	0.10	1.10	<0.005	<0.005
415	413.50	415.00	0.18	2.13	<0.005	0.008
417	415.00	417.30	0.033	0.73	<0.005	<0.008
419	417.30	419.70	0.12	1.48	<0.005	0.008
422	419.70	421.90	0.10	1.60	<0.005	0.008
424	421.90	423.80	1.55	8.50	<0.005	0.03
425	423.80	425.15	0.70	4.80	<0.005	0.02
428	425.15	428.20	0.65	6.50	<0.005	0.02
430	428.20	429.90	0.26	2.85	<0.005	0.01
431	429.90	431.40	0.40	2.05	<0.005	0.01
433	431.40	433.45	0.34	2.05	<0.005	<0.01
434	433.45	434.45	0.26	2.10	0.005	0.01
435	434.45	435.60	0.90	7.00	<0.005	0.025
436	435.60	436.10	1.10	7.00	<0.005	0.03
437	436.10	437.00	0.70	6.50	<0.005	0.025
437 A	437.00	438.50	0.44	4.90	<0.005	0.015

439	438.50	439.00	0.29	4.60	<0.005	0.015
439 A	439.00	439.50	0.095	3.00	<0.005	0.01
440	439.50	440.55	0.20	4.90	<0.005	0.01
441	440.55	441.05	0.14	3.60	<0.005	0.01
441 A	441.05	441.55	0.28	5.12	<0.005	0.01
442	441.55	441.95	0.33	4.85	<0.005	0.01
443	441.95	443.55	0.55	5.30	<0.005	0.015
444	443.55	444.55	0.50	7.00	<0.005	0.015
446	444.55	446.00	0.90	9.50	<0.005	0.02
447	446.00	447.00	0.27	10.50	<0.005	0.025
448	447.00	448.50	0.26	3.40	<0.005	0.01
450	448.50	450.00	0.75	4.00	<0.005	0.015
451	450.00	451.45	1.60	4.10	<0.005	0.015
452	451.45	452.80	0.09	0.60	<0.005	<0.005
453	452.80	453.00	0.19	1.23	0.005	0.005
455	453.00	454.90	1.08	8.50	<0.005	0.038
456	454.90	456.40	0.33	3.00	0.005	0.013
458	456.40	450.40	0.018	0.22	<0.005	<0.013
460	450.40	460.00	0.15	0.75	<0.005	<0.013
461	460.00	461.60	0.27	2.35	<0.005	0.005
463	461.60	462.80	0.22	3.00	0.005	<0.005
464	462.80	464.40	0.50	1.08	<0.005	<0.005
466	464.40	465.80	0.14	2.08	<0.005	<0.005
467	465.80	467.30	0.043	4.50	<0.005	<0.005
468	467.30	468.30	1.20	6.25	<0.005	0.018
469	468.30	469.50	0.028	0.93	<0.005	<0.005
471	469.50	471.50	1.98	6.50	<0.005	0.033
473	471.50	472.80	0.11	1.13	<0.005	<0.005
474	472.80	474.00	0.21	1.83	0.005	0.005
475	474.00	475.50	0.35	3.00	<0.005	0.008
477	475.50	476.80	0.23	3.50	<0.005	0.008
478	476.80	478.40	0.45	3.75	<0.005	0.01
479	478.40	479.50	0.45	5.00	<0.005	<0.013
481	479.50	481.20	0.50	4.00	<0.005	0.01
483	481.20	483.20	0.23	3.00	<0.005	0.008
485	483.20	485.25	0.18	1.60	<0.005	0.005
487	485.25	487.30	0.21	2.05	<0.005	0.01

489	487.30	489.10	0.38	2.55	<0.005	0.008
490	489.10	490.60	0.78	6.00	<0.005	0.023
492	490.60	492.30	0.38	3.25	<0.005	0.01
493	492.30	493.70	1.30	11.25	<0.005	0.05
495	493.70	494.80	1.70	0.45	<0.005	0.023
496	494.80	496.00	0.93	0.48	<0.005	0.018
497	496.00	497.30	1.20	0.45	<0.005	0.02
498	497.30	498.40	0.43	0.18	<0.005	0.008
500	498.40	499.90	0.35	2.20	<0.005	0.008
501	499.90	501.40	0.28	2.08	<0.005	0.005
503	501.40	503.10	0.15	2.75	<0.005	0.008
505	503.10	505.10	0.75	2.10	<0.005	0.01
507	505.10	506.80	0.43	2.38	<0.005	0.01
508	506.80	508.15	0.98	0.48	<0.005	0.018
510	508.15	510.30	0.90	0.48	<0.005	0.015
511	510.30	511.00	2.70	11.00	<0.005	0.038
513	511.00	512.80	1.80	12.50	<0.005	0.045
514	512.80	514.30	1.93	15.00	<0.005	0.053
515	514.30	515.80	2.50	14.25	<0.005	0.038
516	515.80	516.80	1.80	11.00	<0.005	0.038
517	516.80	517.85	1.63	13.00	<0.005	0.033
519	517.85	519.00	0.78	21.50	<0.005	0.043
520	519.00	520.00	0.48	22.00	<0.005	0.043
521	520.00	521.50	0.08	0.055	<0.005	0.005
523	521.50	523.00	0.13	0.055	<0.005	<0.005
524	523.00	524.10	0.25	0.20	<0.005	<0.005

La teneur en Argent pour le sondage 90 : $Ag < 12.5 \cdot 10^{-4} \%$. H : la profondeur

IV.5 Mise en solution

L'échantillon du minerai étant préparé, réduit et finement broyé doit être mis en solution et cela par différentes attaques acides. La cinétique de la réaction de dissolution dépend d'un grand nombre de facteurs (grosseur des grains, porosité, température de grillage, volume des réactifs...). Pour déterminer la concentration en zinc du minerai, les poudres calcinées sont mises en solution par attaque sulfurique et chloro-nitro-fluorhydrique. Ces techniques ayant été testées avec succès dans divers milieux (sols et roches) pour la détermination des éléments : Zn, Pb, Cd, Cu, Co, Ni,...[40,41].

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableaux IV-3 . Ils montrent que le taux de zinc est plus faible lorsque la mise en solution est obtenue à partir du mélange chloro-nitro-fluorhydrique. Ceci serait dû à l'entraînement des ions de zinc par ces acides qui sont extrêmement volatils ou encore à des interactions lors de l'analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique.

Le tableau IV-3 , montre que le volume optimal d'acide sulfurique nécessaire pour la mise en solution totale de 0.5 g de minerai, durant deux heures à 80 °C est de 10 ml.

Tableau IV-3 : Teneur en zinc du minerai en solution dans les différents milieux d'attaque.

Réactifs d'attaque ml	Teneur en zinc %	Réactifs d'attaque Ml	Teneur en zinc %
3 HCl + 3 HNO ₃ + 6HF	3.85	5 H ₂ SO ₄	4.28
6 HCl + 6 HNO ₃ + 20 HF	2.90	6 H ₂ SO ₄	5.80
6 HCl + 20 HNO ₃ + 20 HF	3.66	10 H ₂ SO ₄	6.65
3 HCl + 3 HNO ₃ + 10 HF	3.50	15 H ₂ SO ₄	6.64

Le pourcentage en poids des réactifs utilisés sont :

H₂SO₄ (96-98 %) , HNO₃ (52,5- 54 %), HCl (37%), HF (40 %).

IV.5.1 Détermination de la maille de libération du zinc :

Pour mettre en évidence l'influence du degré de broyage sur la dissolution du minerai, on procède à la séparation des différentes tranches granulométriques par tamisage. Les fractions granulométriques obtenues sont grillées à 900 °C et mises en solution par acide sulfurique.

Les résultats obtenus, tableau IV-4, montrent que la libération des particules du zinc nécessite un broyage très poussé au delà de 40 µm.

Tableau IV-4: Teneur en zinc dans les différentes tranches granulométriques.

Ouverture des tamis mm	Teneur en zinc %
+ 0.45	2.8
- 0.45 + 0.25	3.08
- 0.25 + 0.18	3.18
- 0.18 + 0.125	3.71
- 0.125 + 0.08	3.40
- 0.08 + 0.04	3.62
- 0.04	5.02

IV.6 Grillage et perte au feu

La calcination bien menée permet la dissulfuration des différents sulfures présents dans le minerai, la transformation des carbonates, la déshydratation des silicates hydratés et une destruction totale de la matière organique, qui en présence d'oxygène, conduit à sa volatilisation sous forme de dioxyde de carbone.

IV.6.1 Evaluation de l'eau d'hydratation et de la perte au feu :

La perte d'humidité est déterminée, après un séjour de 24 heures à 105 °C dans une étuve, par la formule suivante :

$$H = (P - P1) / (P - P_0) \text{ ----- (1)}$$

Où H : humidité de l'échantillon

P : poids de l'échantillon et du creuset avant séchage en gramme

P1 : poids de l'échantillon et du creuset après séchage en gramme

P₀ : poids des creusets vides en gramme

La perte au feu est déterminée par grillage pendant 3 heures à 1050 °C, selon les expressions suivantes :

$$PF = H' ((100 - H) / 100) \text{ -----(2)}$$

$$H' = (P' - P'1) / (P' - P'_0) 100 \text{ -----(3)}$$

Où PF : perte au feu

H : pertes d'humidité déterminée à 105 °C

H' : pertes lors du grillage à 1050 °C

Nous remarquons d'après les résultats obtenus (tableau IV-5) que le taux d'humidité augmente au fur et à mesure que le diamètre des particules diminue. La perte au feu quant à elle varie et met en évidence l'existence de plusieurs générations de zinc. Ceci confirme les résultats de l'analyse du taux de zinc dans les différentes tranches granulométriques mettant en évidence trois générations de zinc [42].

IV.6.2 Influence de la température de grillage et de la nature des réactifs d'attaque sur la mise en solution du zinc et du plomb:

Les résultats de la mise en solution d'échantillons calcinés à différentes températures, présentés dans le tableau IV-6, montre que la concentration en zinc dans le milieu sulfurique diminue avec l'augmentation de la température de grillage. Par contre, dans le milieu chloro-nitro-fluorhydrique la concentration reste sensiblement constante, signe de la dissolution totale du zinc contenu dans le minerai.

La teneur maximale en zinc obtenue à 600 °C est due à la décomposition des carbonates de zinc ; car celle des sulfures ne peut être obtenue qu'à partir de 900 °C. On remarque aussi que la concentration en zinc dans le milieu sulfurique diminue avec

l'augmentation de la température de grillage. Ce phénomène peut être expliqué par le fait qu'à haute température, la combinaison du zinc libéré avec des ions de fer, de silicium et d'aluminium pour donner respectivement des ferrites, des silicates et des aluminates de zinc. Ces dernières sont des associations difficilement solubles lors de l'attaque acide [43]. Contrairement au zinc, l'augmentation de la température de grillage est favorable à la libération du plomb qui est emprisonné dans les associations se décomposant à très haute température.

Tableau IV-5 : Humidité et perte au feu des différentes tranches granulométriques.

Ouverture des tamis mm	H (Humidité) %	PF(Perte au feu) %
+ 4	0.44	5.27
- 4 + 2.8	0.65	8.74
- 2.8 + 2	0.30	9.27
- 2 + 1.4	0.53	9.54
- 1.4 + 1	0.51	9.94
- 1 + 0.71	0.28	9.97
- 0.71 + 0.5	0.23	9.97
- 0.5 + 0.355	1.08	9.79
- 0.355 + 0.25	1.29	10.85
- 0.25 + 0.18	0.85	10.90
- 0.18 + 0.16	0.96	9.90
- 0.16 + 0.125	1.18	9.88
- 0.125 + 0.09	1.01	10.88
- 0.09 + 0.04	1.19	9.88
- 0.04 + 0	3.33	10.6

Tableau IV-6: Influence de la température de grillage et des réactifs d'attaque sur le degré de mise en solution du plomb et du zinc.

Température de grillage °C	Teneur en zinc % H ₂ SO ₄	Teneur en zinc % HNO ₃ -HCl-HF	Teneur en plomb % HNO ₃ -HCl-HF
600	6.308	3.50	0.45
700	5.472	4.62	0.57
800	5.443	4.46	0.73
900	5.029	3.85	0.75
950	4.289	3.66	0.77
1000	3.276	3.47	0.78
1050	2.968	4.29	0.93

IV.7 Analyse minéralogique

IV.7.1 Analyse par un microscope métallographique et microscope électronique à balayage

L'analyse des surfaces polies au microscope optique de type Leitz muni d'une caméra permettant la prise de photo, a montré la présence de différents minéraux tels que la galène (photo 1) de couleur blanche caractérisée par les arrachements triangulaires [44], la pyrite de couleur jaune (photo 2), la blende de couleur gris claire (photo 3) ainsi que les minéraux de la gangue (photo 4, et 5). A la photo 6 on observe la corrosion du quartz remplacé par la blende et l'enrobage de la galène par le quartz, la photo 7 on assiste au remplacement de la galène par des carbonates et on observe l'association de la pyrite marcassite barytine et galène dans l'observation métallographique (photo 8). Ce qui nous mène à conclure que la genèse de ce gisement commence par la formation du quartz et de la pyrite puis formation de la galène, les carbonates et la blende se forment en dernier lieu en remplaçant le quartz et la pyrite. Ces résultats ont été confirmés par la micro-analyse effectuée au microscope électronique à balayage (de marque FEI modèle Quanta 200F et de type Oxford) qui montre du quartz, de la barytine et de la calcite (photo 9, 10 et 11, spectres 1, 2 et 3), des grains fins et des taches de dimension importantes de blende (sphalérite) (photo 12 et 13 spectre 4 et 5), l'enrobage de la pyrite par la galène (photo 14, spectres 6) où sont observés également la présence de différents éléments comme le titane le cadmium et le cuivre. La galène est également observée au microscope électronique à balayage (photo 15 spectre 7).

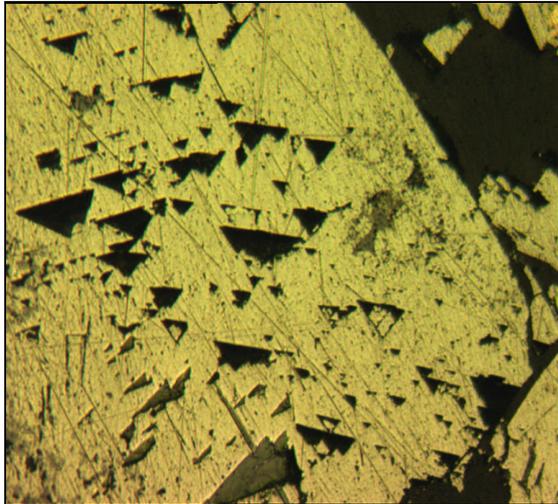


Photo III-1 : Vue de la galène au microscope optique

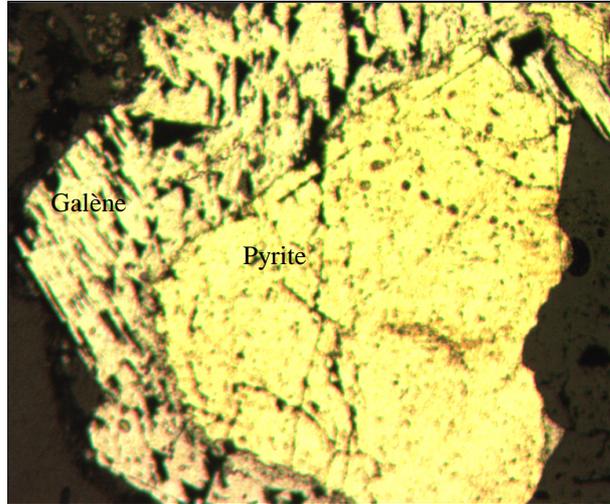


Photo III-2 : Association de la galène et de la pyrite

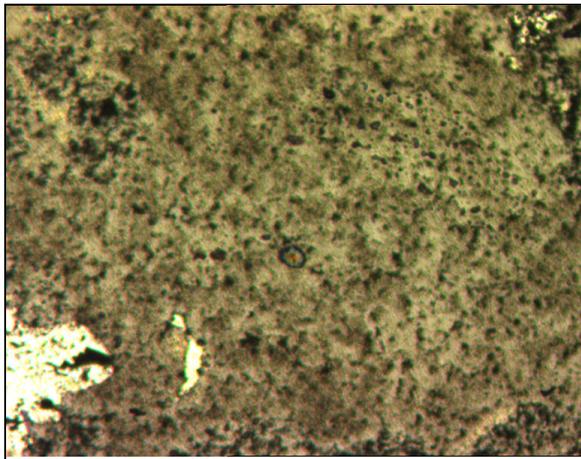
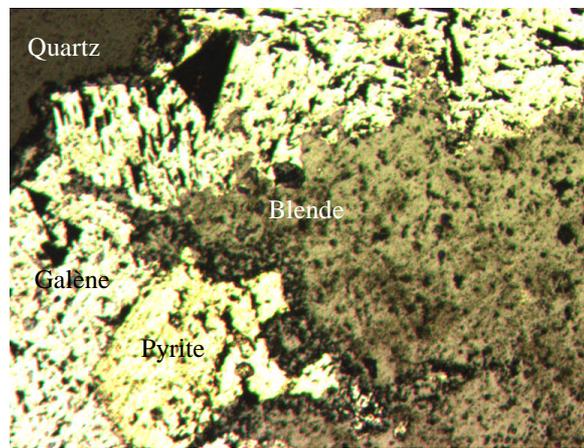


Photo III-3 : Vue de la blende au microscope optique



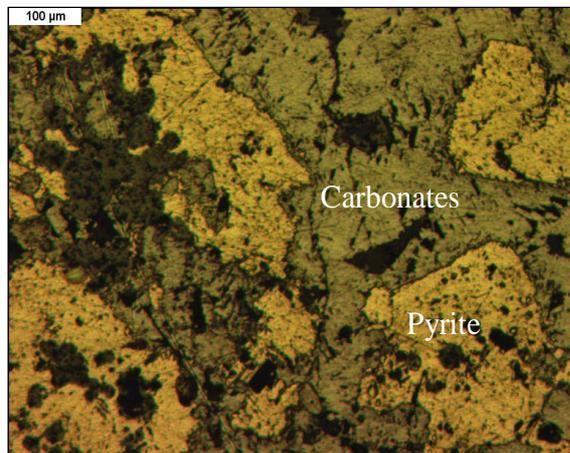


Photo III-5 : Association des carbonates et de la pyrite.

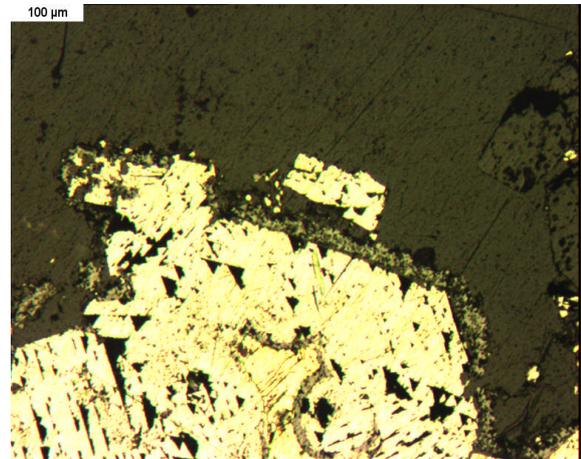


photo III-6 : Corrosion du quartz remplacé par la Blende

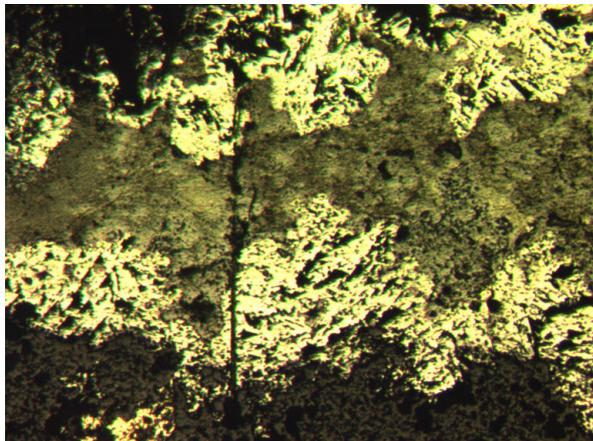


Photo III-7 : remplacement de galène par des carbonates

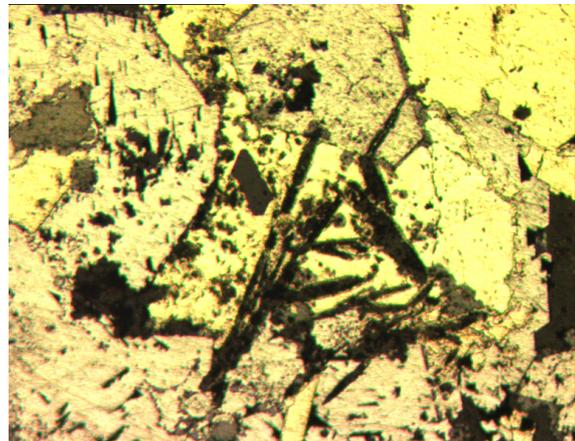
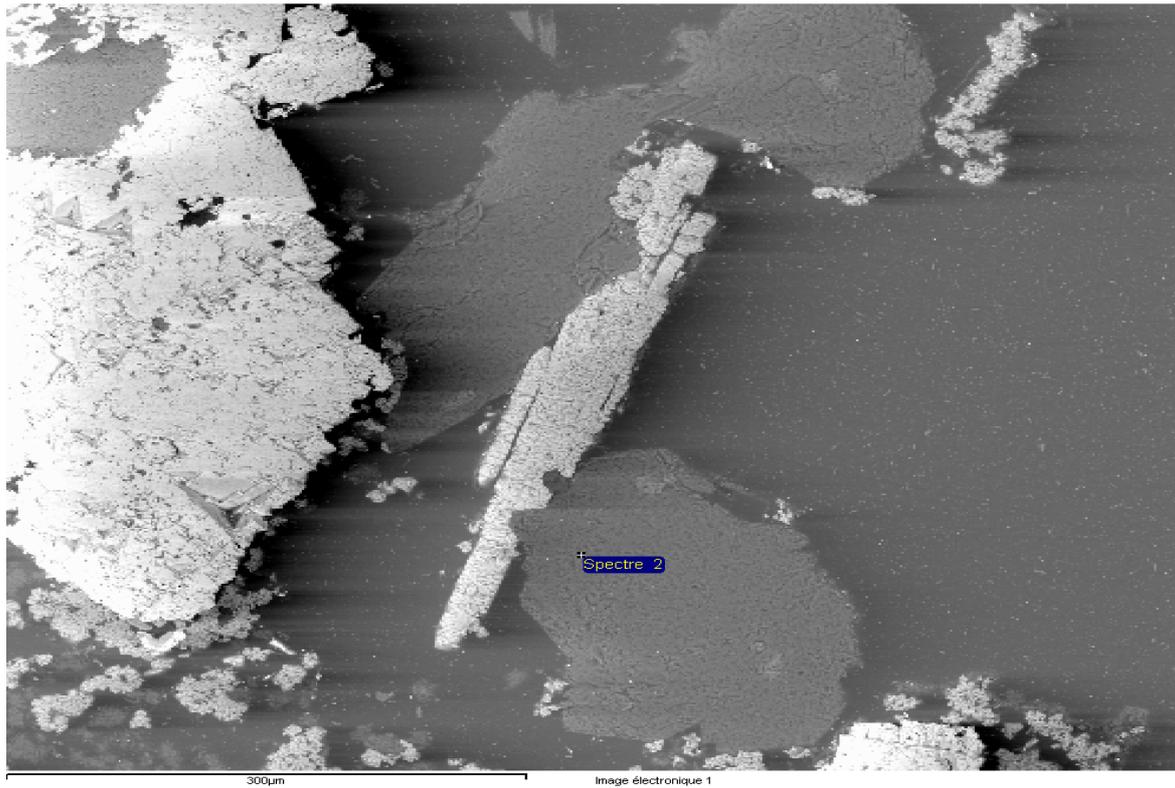
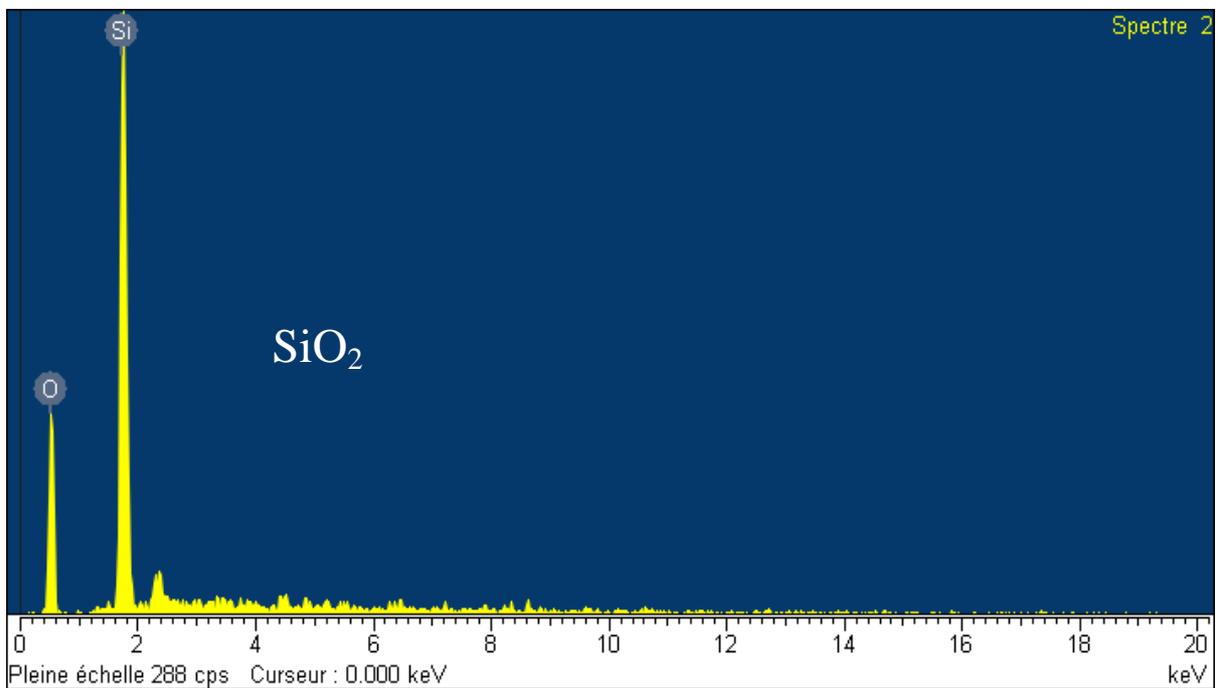


Photo III-8 : association de la pyrite, de la marcassite, De la galène et de la barytine.



PhotoIII-9 : Micrographie de l'échantillon prise au MEB (minerais Pb/Zn) Montrant la présence du quartz



Spectre III-1 : Spectre électronique du quartz

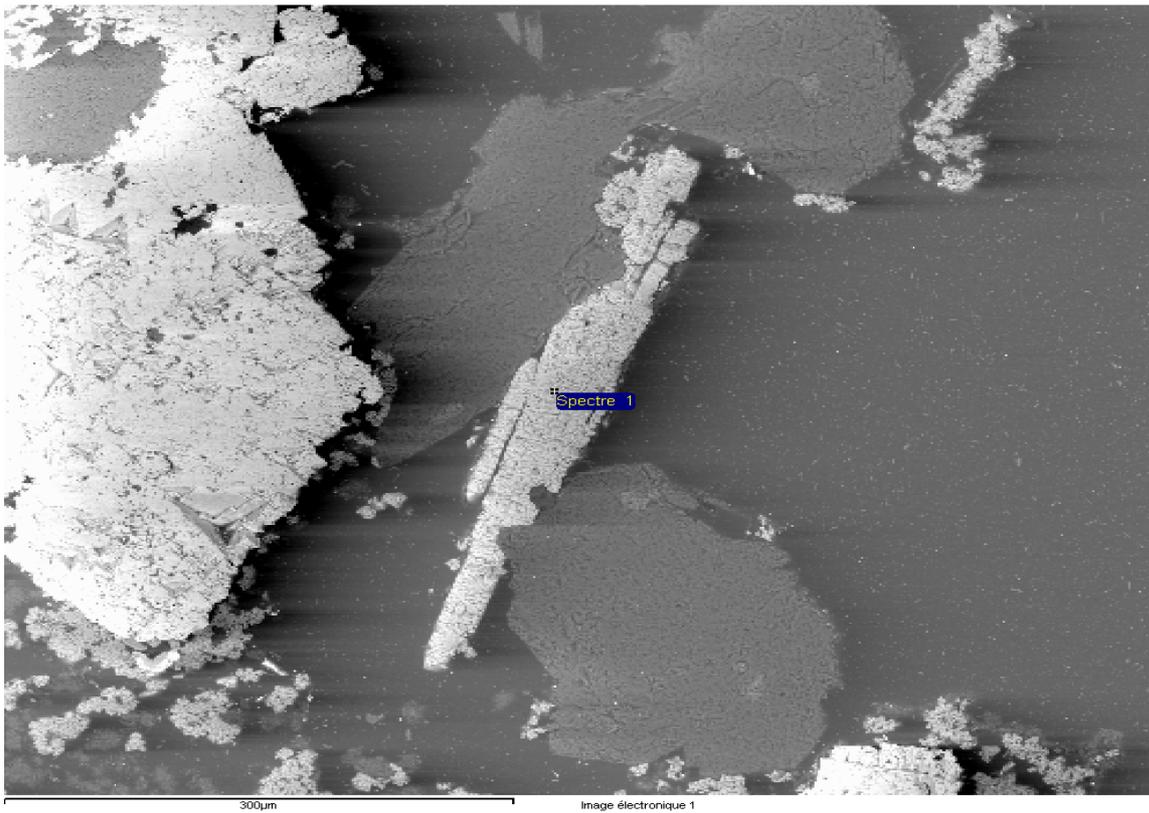
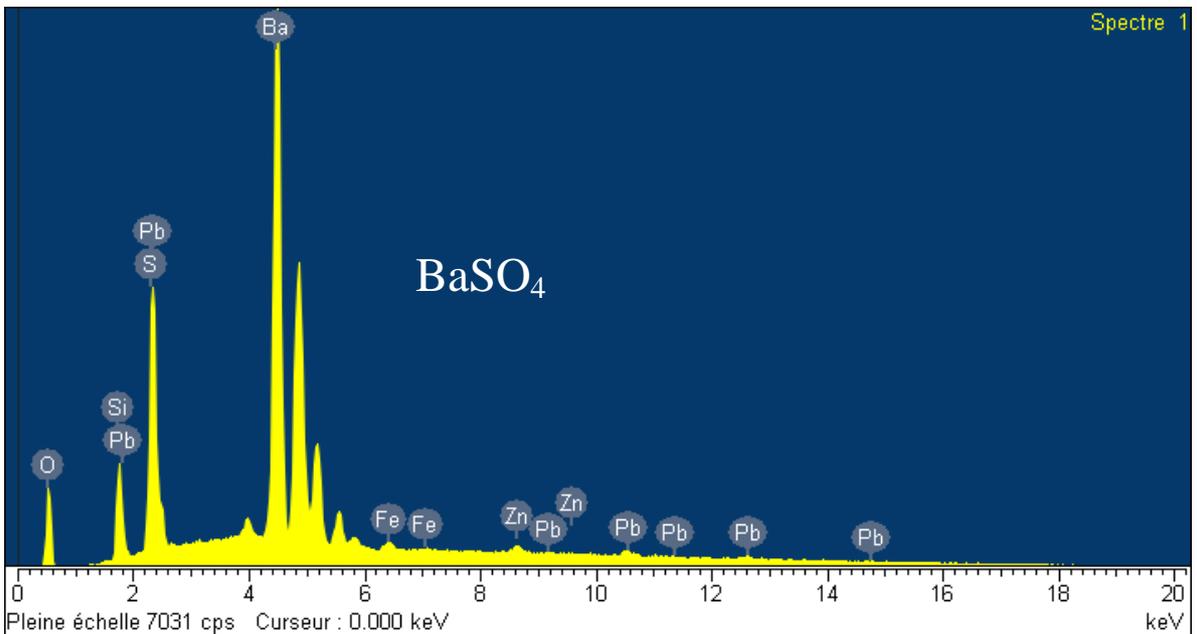


Photo III-10 : Micrographie prise au MEB montrant la présence de la barytine



Spectre III-2 : Spectre électronique de la barytine

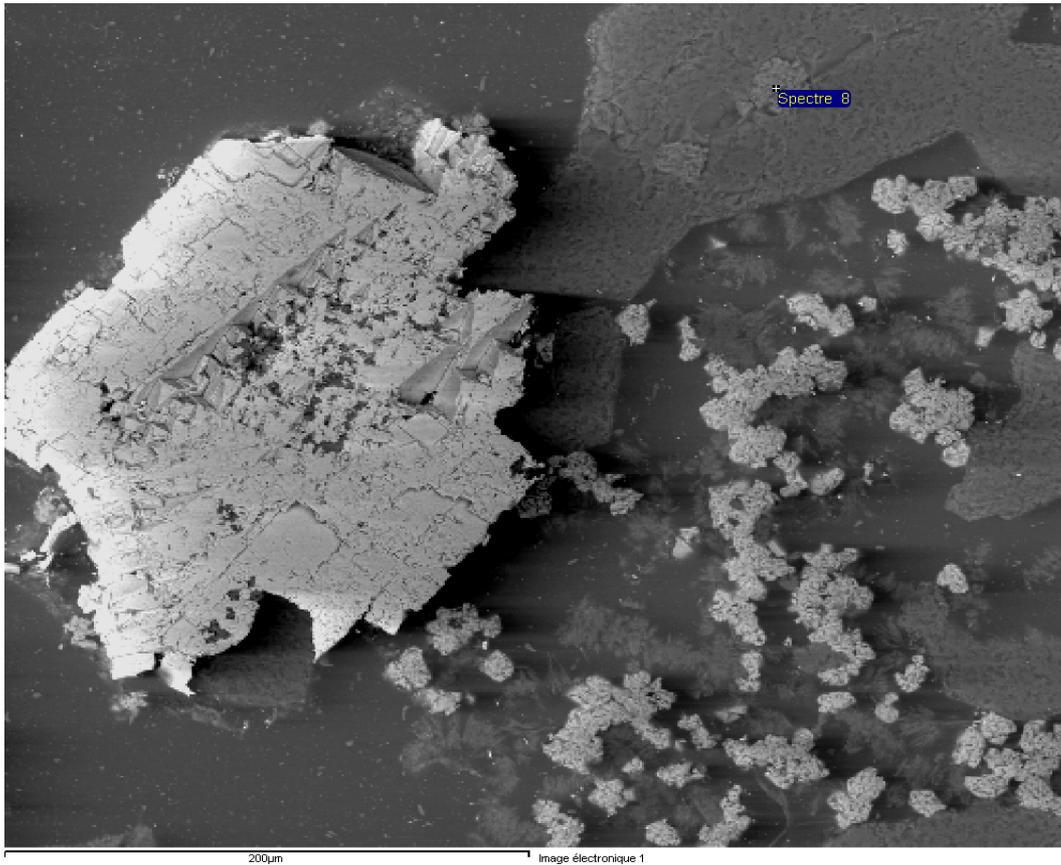
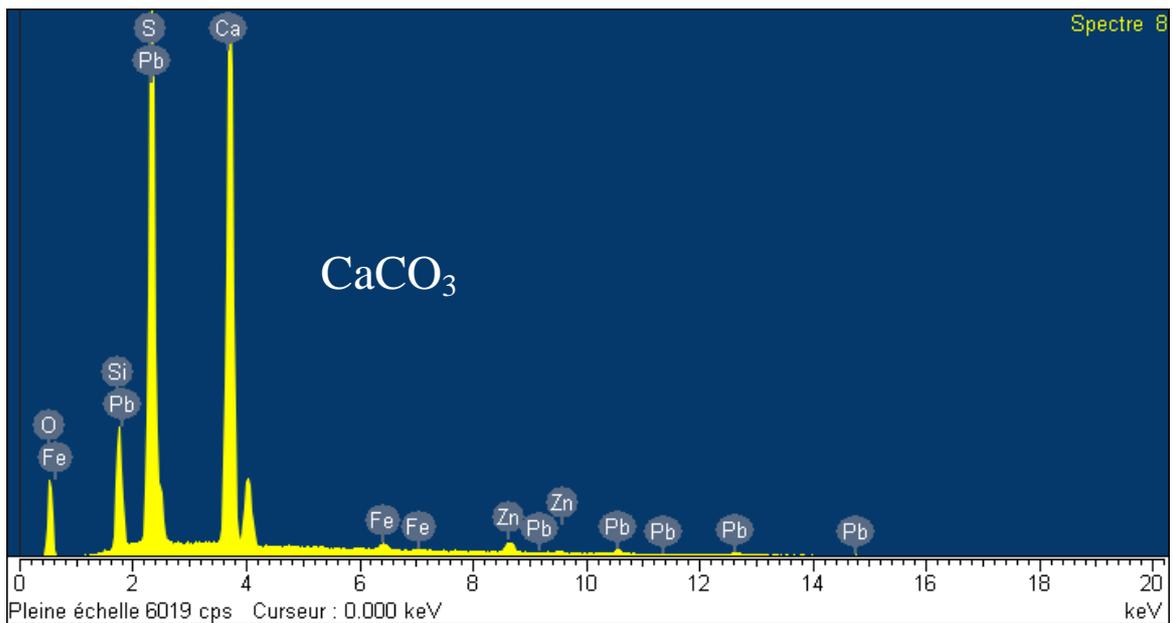


Photo III-11 : Micrographie prise au MEB montrant la présence de la calcite



Spectre III-3 : Spectre électronique de la calcite

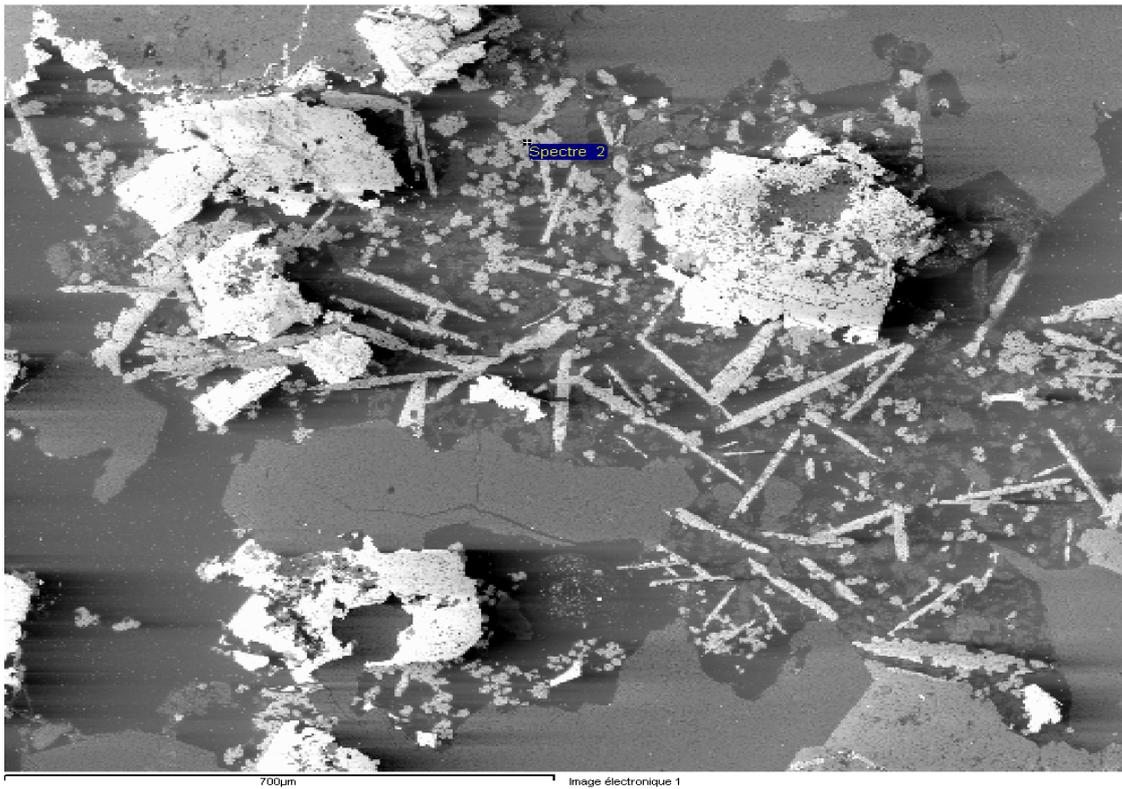
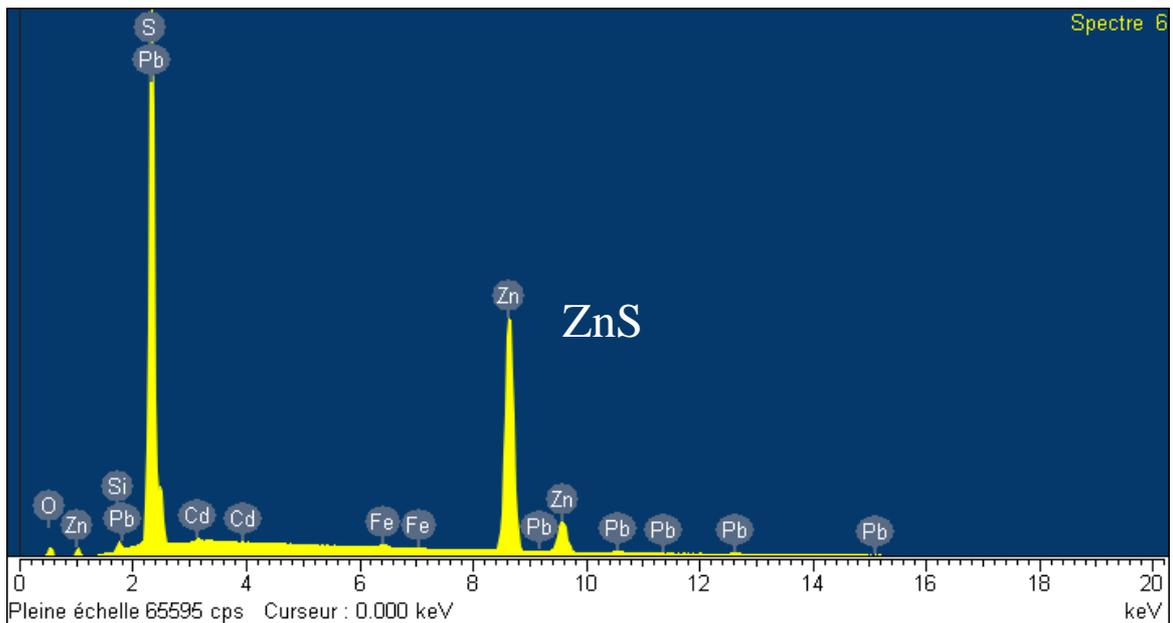


Photo III-12 : Micrographie prise au MEB montrant la présence des grains fins de blende



Spectre III-4 : Spectre électronique de la blende

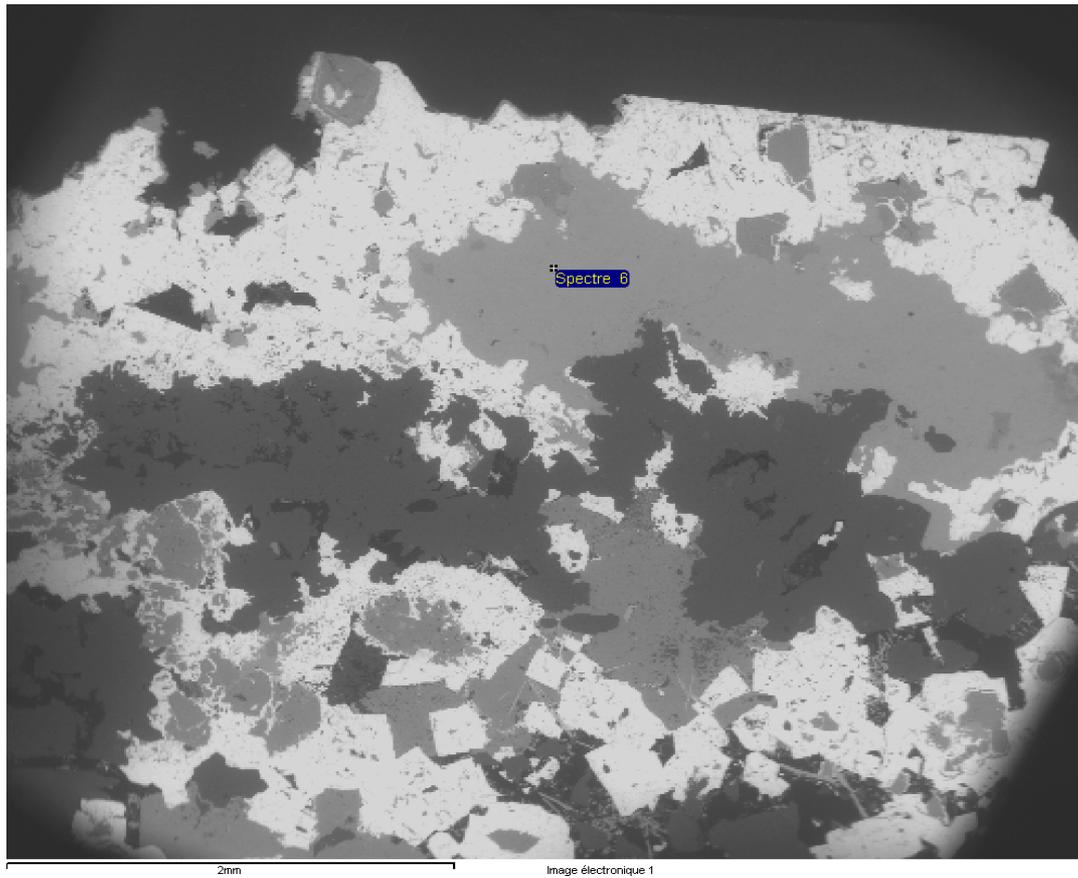
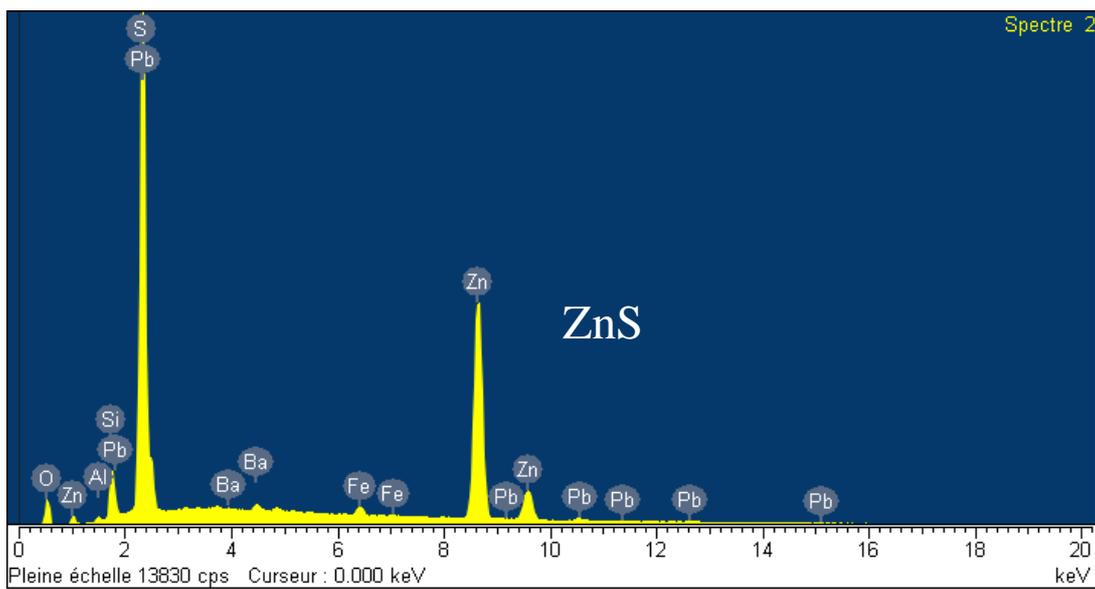


Photo III-13 : Micrographie prise au MEB Présence des taches de la blende à des dimensions importantes



Spectre III-5 : Spectre électronique de la blende

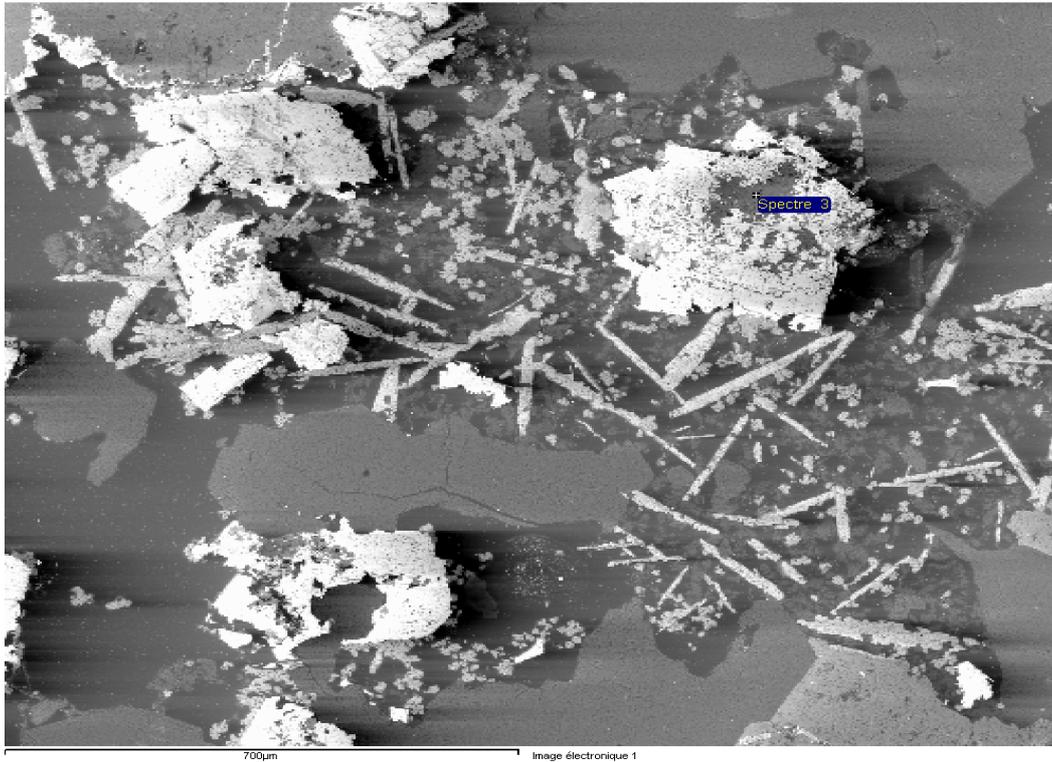
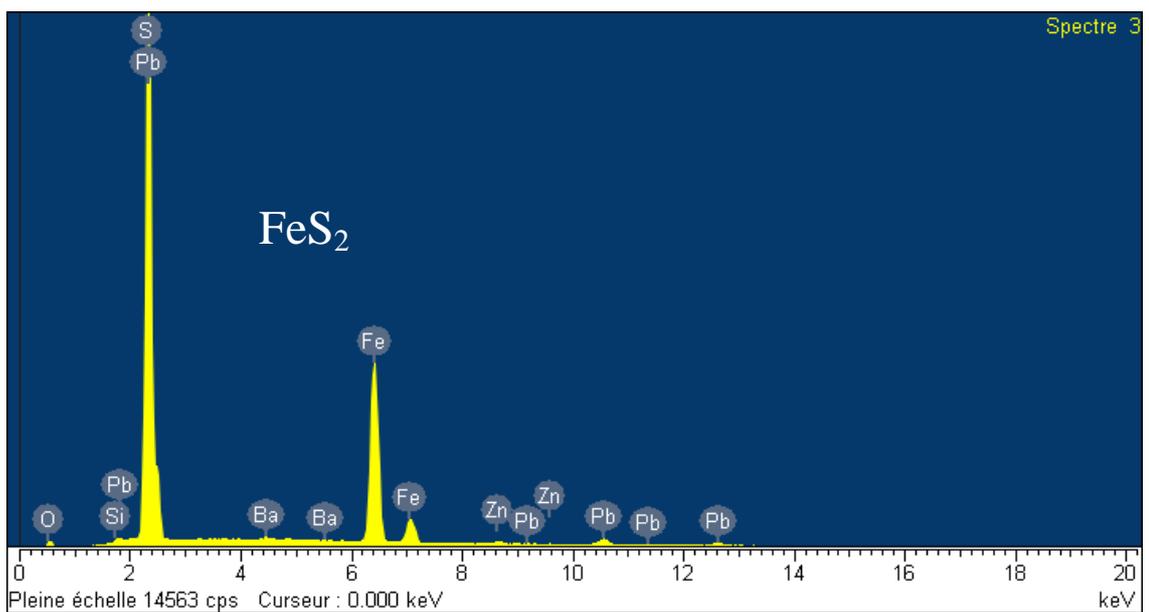


Photo III-14 : Micrographie prise au MEB montrant l'enrobage de la pyrite dans la galène.



Spectre III-6 : Spectre électronique de la pyrite

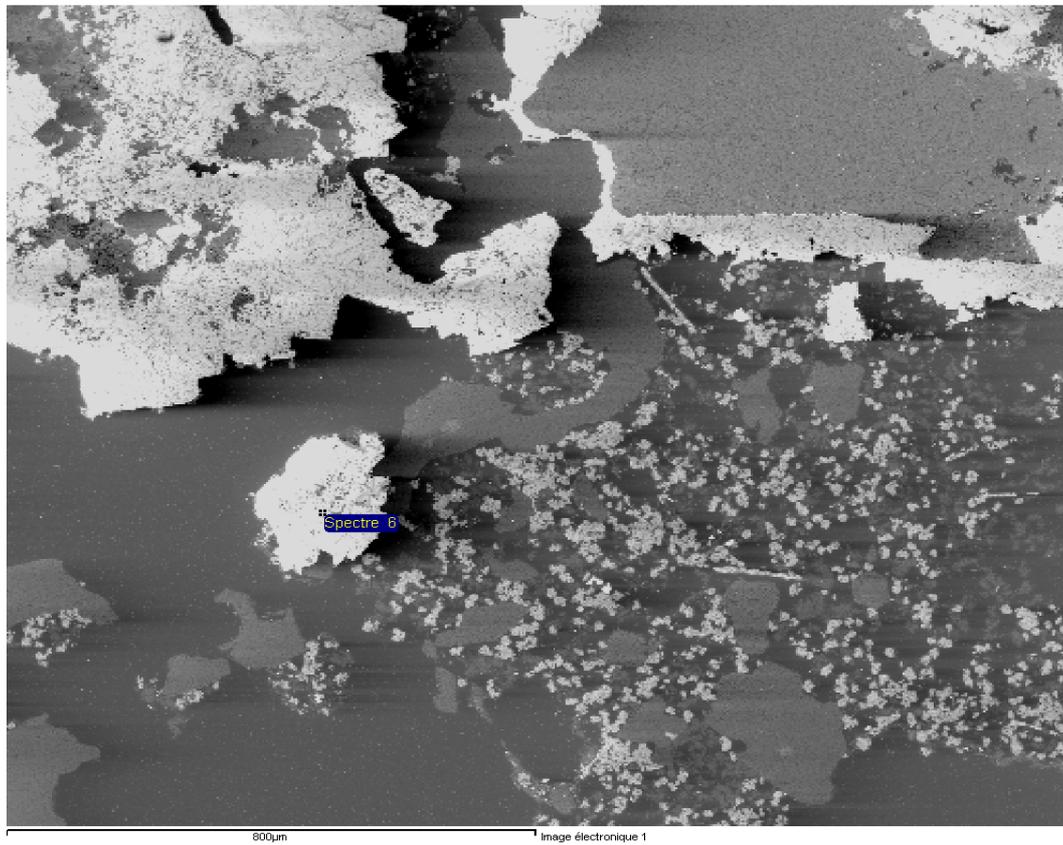
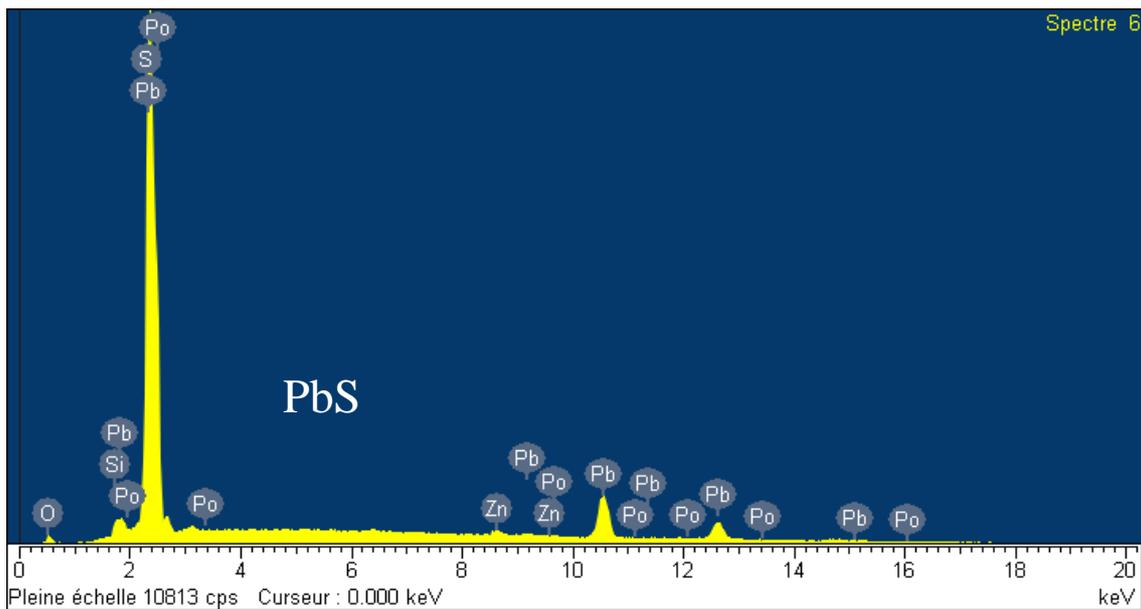


Photo III-15 : Micrographie de l'échantillon montrant la présence de la galène



Spectre III- 7 : Spectre électronique de la galène

IV.7.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les spectres des figures IV-3 , IV-4, IV-5 et IV-6 enregistrés sur des échantillons représentatifs respectivement des sondages 90, 94, 100 et 102 ont mis en évidence la présence des minéraux recherchés : PbS (galène) identifiée par les raies $2,97 \text{ \AA}$, $3,43 \text{ \AA}$, $2,10 \text{ \AA}$, $1,79 \text{ \AA}$.

- ZnS (sphalérite) caractérisé par la raie $3,12 \text{ \AA}$.
- FeS_2 (pyrite) identifiée par les raies $2,42 \text{ \AA}$, $2,21 \text{ \AA}$.
- SiO_2 variété quartz identifiée par les raies $4,26$, $2,46 \text{ \AA}$

La muscovite est identifiée par les raies $9,98 \text{ \AA}$, $4,98 \text{ \AA}$

- La kaolinite aussi été identifiée.

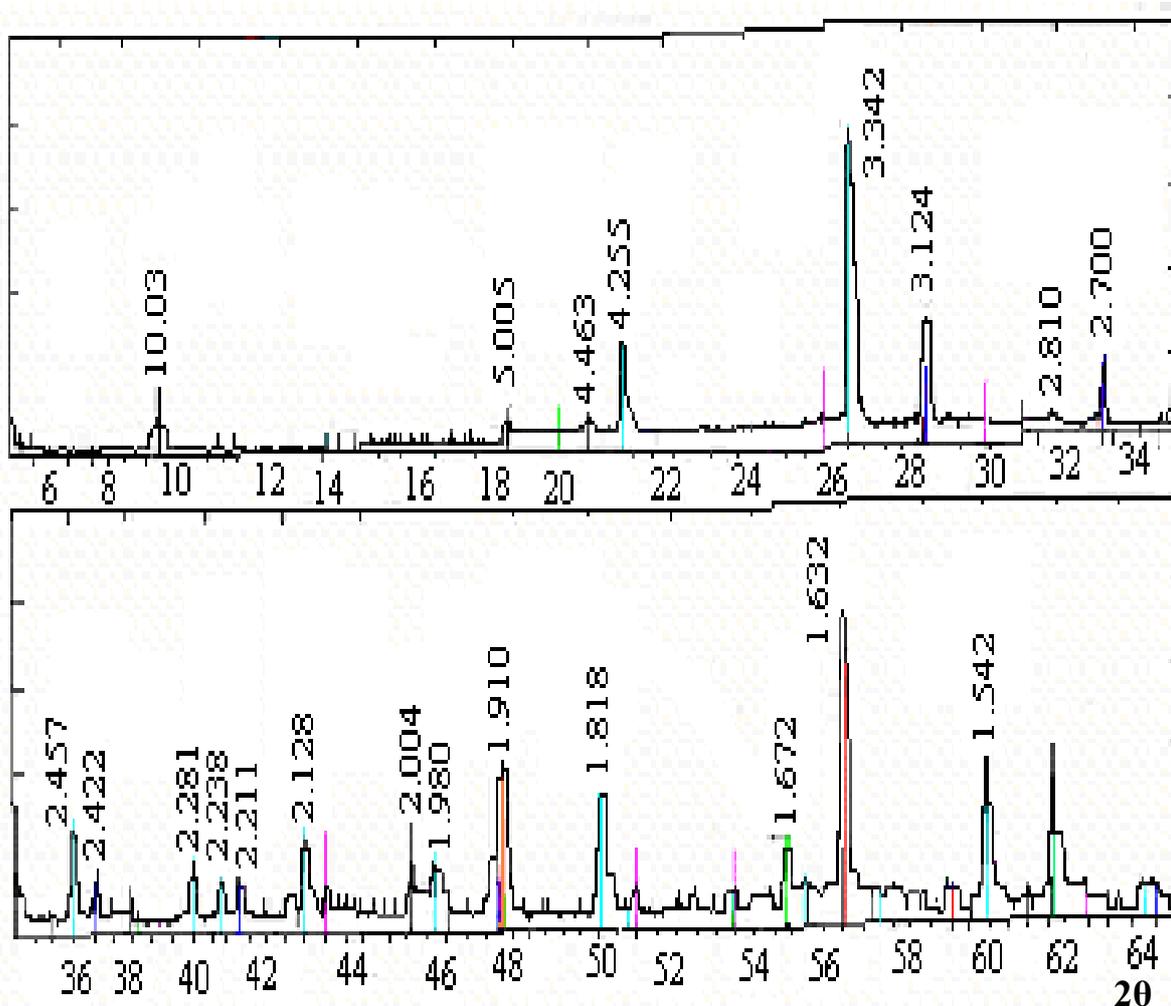


Figure IV-3 : Diffractogramme global X du minerai Pb-Zn d'Amizour

La poudre minérale de l'échantillon représentatif analysée par diffraction de rayons X (marque BRUKER modèle D8, tube Cu, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) montre l'ensemble des phases minérales qui constituent le minerai. La figure IV-4

montre le pic principal de la sphalérite (blende) à 28,5°, ainsi qu'un second pic de très faible intensité correspondant à la galène. Ce dernier étant masqué par le pic intense de la calcite à 29,5° ainsi que par d'autres pics relatifs aux minéraux de la gangue [45].

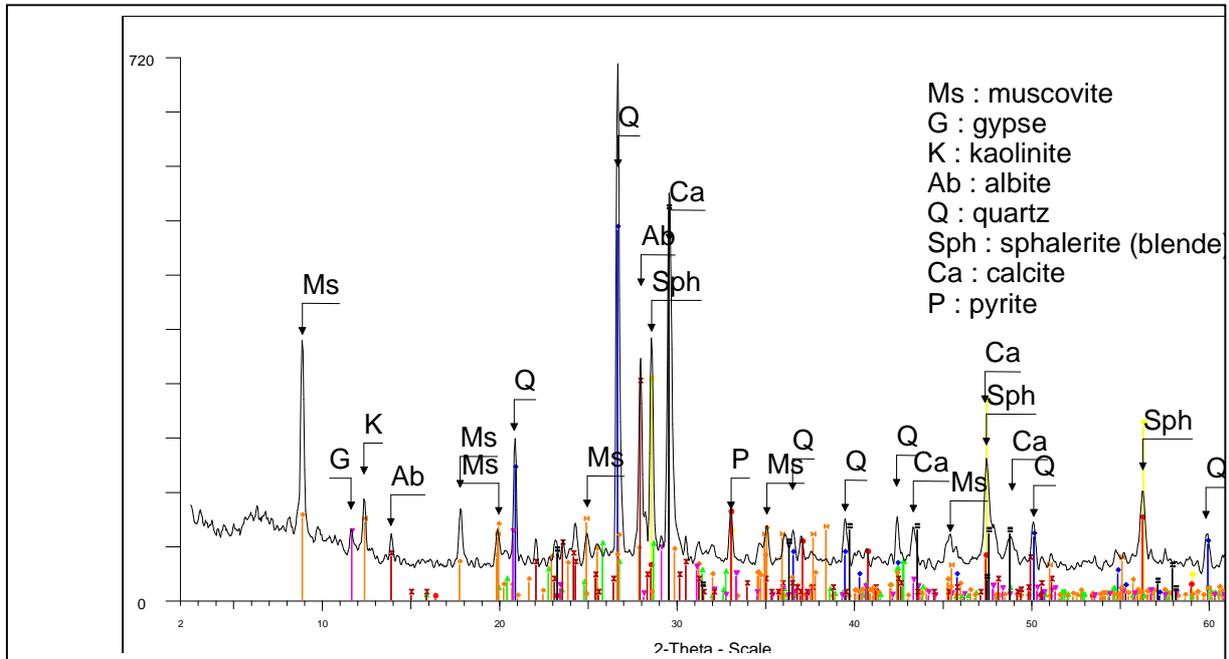


Figure IV-4 : spectre de diffraction X d'un échantillon représentatif (sondage 94)

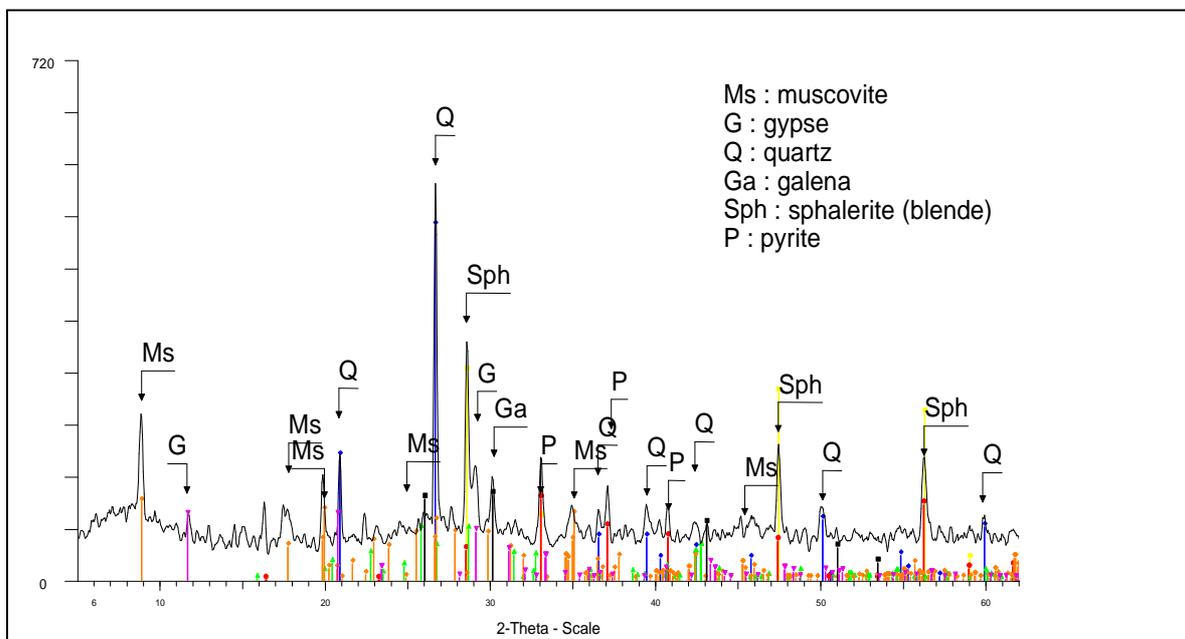


Figure IV-5: spectre de diffraction X d'un échantillon représentatif (sondage100).

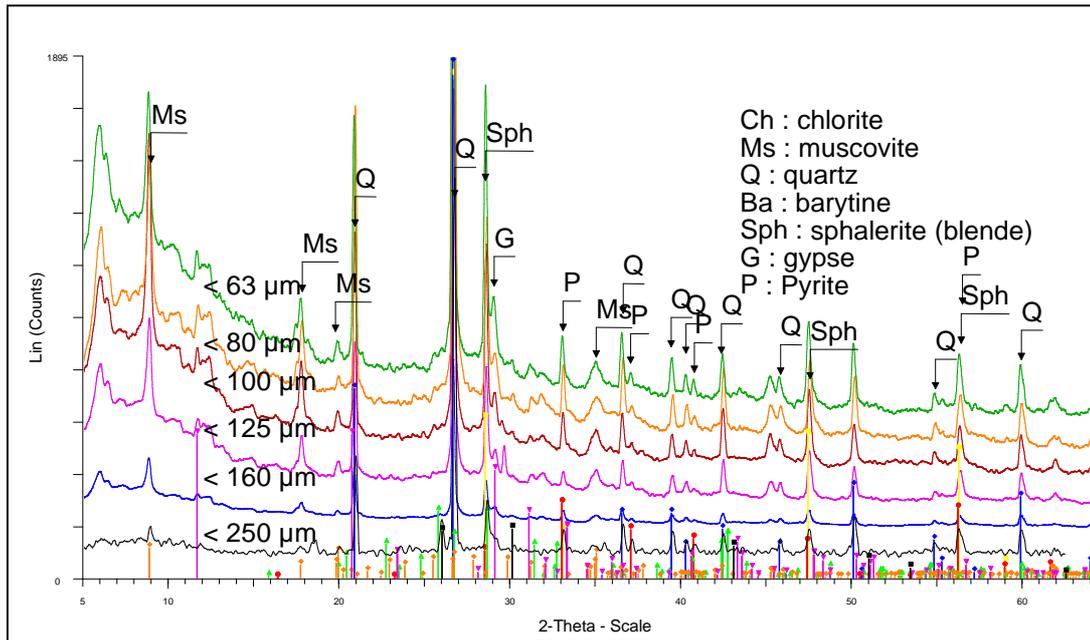


Figure IV-6 : spectres de diffraction X des tranches granulométriques d'un échantillon représentatif (sondage102)

L'étude comparative des spectres de diffraction X de différentes tranches granulométriques par l'intensité des pics, montre que la teneur en blende est pratiquement stable dans toutes les tranches à l'exception de la tranche 63 μ m dont la teneur est plus élevée, confirmée par la même analyse. Nous avons également observé que le pic principale de la muscovite est plus important dans les tranches fines.

IV.8 Analyse chimique

IV.8.1. Analyse qualitative par fluorescence X

L'analyse qualitative par FX a permis de mettre en évidence les éléments majeurs et les éléments qui sont à l'état de trace (figures IV-7 et IV-8).

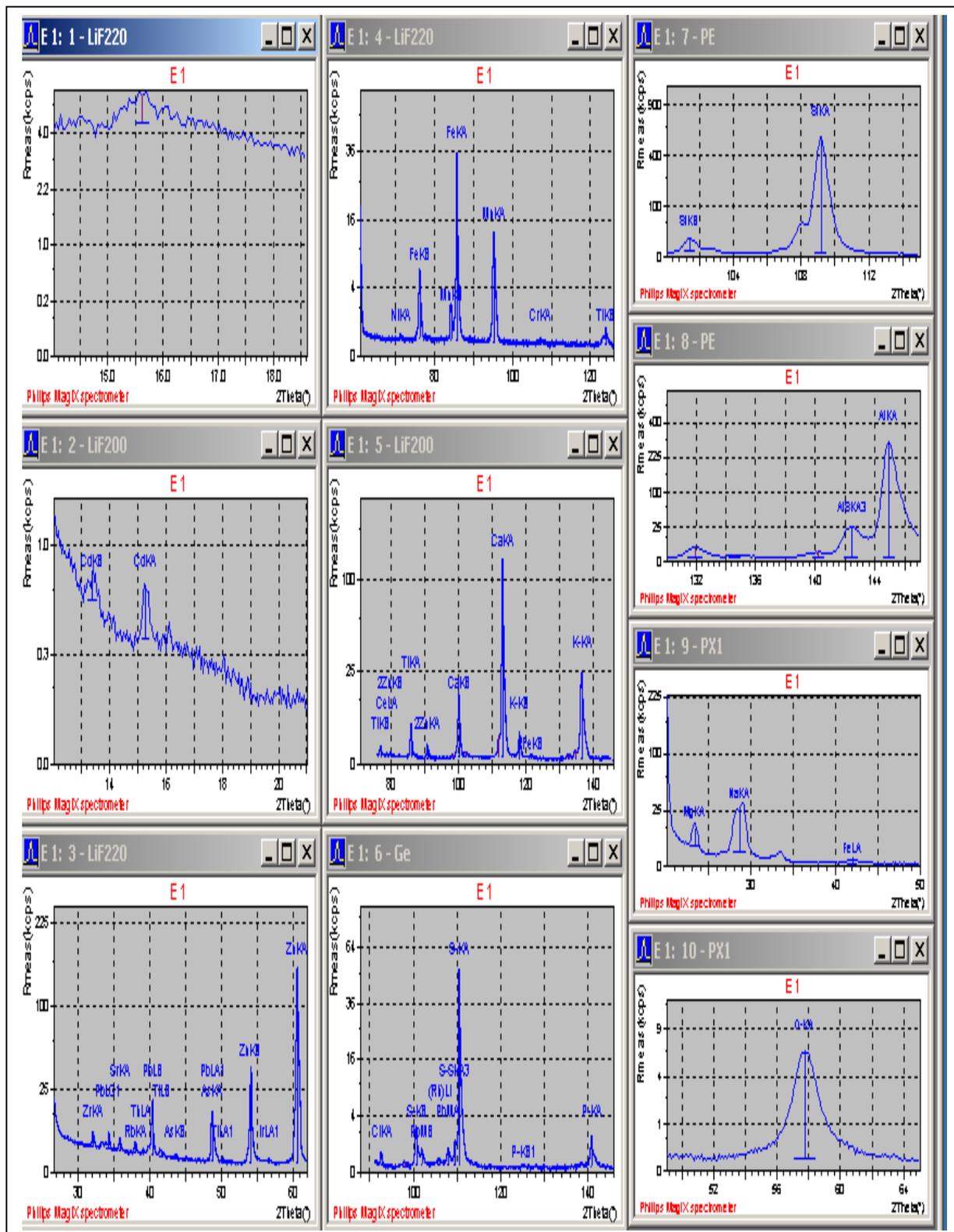


Figure IV-8 : Analyse qualitative par FX d'un minerai tout venant (échantillon témoin)

IV.8 .2 Analyse chimique quantitative par FX.

La composition chimique de la poudre minérale de l'échantillon global (minerai tout venant) est regroupée dans le tableau IV-7 .

Tableau IV-7 : Composition chimique du minerai tout venant donnée par FX.

Composé	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO
Teneur	1,552	0,270	12,741	49,994	0,334	0,578	1,896	8,038
Composé	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	As ₂ O ₃	PbO	
Teneur	0,557	1,234	6,849	0,069	5,965	0,178	0,498	

Ce qui nous mène à conclure que la teneur en élément zinc, donnée par FX est de 4,78%, celle du plomb est de 0,57% et celle du fer est de 4,79 %.

Les résultats donnée par SAA sont confirmés par l'analyse chimique complète donnée par Fluorescence X.(Tableau IV-7).

IV.8.3 Analyse chimique des classes granulométriques du minerai (Pb /Zn) par analyse SAA.

Le but principal de cette analyse, est de déterminer la dimension de libération des grains minéraux de galène et de blende. Les résultats de ces analyses sont illustrés dans les tableaux IV-8 et IV-9.

Tableau IV-8 :Analyses chimique des classes granulométriques de l'échantillon broyé à 0,5mm

Taille des tranches granulométriques(μm)	Poids du Refus cumulé (%)	Zn (%)	Pb(%)	Fe (%)
>500	52,72	1,38	0,35	2,65
500-355	7,43	3,30	0,76	6,36
355-250	6,60	3,01	0,48	5,54
250-160	7,38	1,02	0,14	1,81
160-125	4,47	0,037	0,00	0,066
125-100	2,50	0,10	0,00	0,189
100-80	4,24	1,14	0,077	1,15
80-63	4,32	7,12	0,64	7,01
63-40	3,23	6,43	0,75	8,31
<40	7,07	7,11	0,66	5,76
TOTAL	614,9	5,36	0,89	8,86

Tableau IV-9. : Analyses chimique des classes granulométriques de l'échantillon broyé à 0,1mm

Taille des tranches granulométriques (μm)	Poids du refus cumulé (%)	Zn (%)	Pb (%)	Fe (%)
>100	6,97	3,48	0,77	9,91
100-80	37,28	5,09	0,89	7,92
80-63	42,31	5,67	0,88	7,63
63-40	9,06	5,64	0,86	7,00
<40	4,35	6,15	1,17	7,12

Les teneurs des trois minéraux sont appréciables dans les tranches fines ($< 100 \mu\text{m}$). La fraction la plus pondéreuse (42 %,) de l'échantillon broyé à 0,1 mm, située à la dimension 63 μm , est caractérisée par une teneur de 5,67 % en Zn, 0.88 % en Pb et de 8.63 % en Fe. Ce qui explique que la maille de libération de ces minéraux est inférieure à 80 μm .

IV.9 Analyse par spectroscopie Infrarouge (IR)

L'analyse des échantillons de Pb/Zn par spectroscopie infrarouge représentée par les figures IV-9 et IV-10 ont mis en évidence plusieurs pics [46] :

- Un pic caractéristique des carbonates vers 1427 cm^{-1}
- Un pic intense à 1085 cm^{-1} attribué au quartz
- Une large bande à $3429,90 \text{ cm}^{-1}$ due aux molécules d'eau adsorbée par la poudre minérale (eau d'humidité).
- Un pic étroit vers 3662 cm^{-1} (figure IV-9) et deux pics de faible intensité (694 et 3690 cm^{-1}) caractéristiques de groupement OH de la muscovite (figure IV-10).

l'analyse comparative (figure IV-11) des spectres IR relatifs aux différents échantillons des sondages déjà cités a permis de conclure que le pic des carbonates dans le sondage 94 est important comparé au spectre du sondage 100, ce pic devient plus faible dans les sondages 102 et 90. On remarque la présence des groupements OH dans le sondage 90

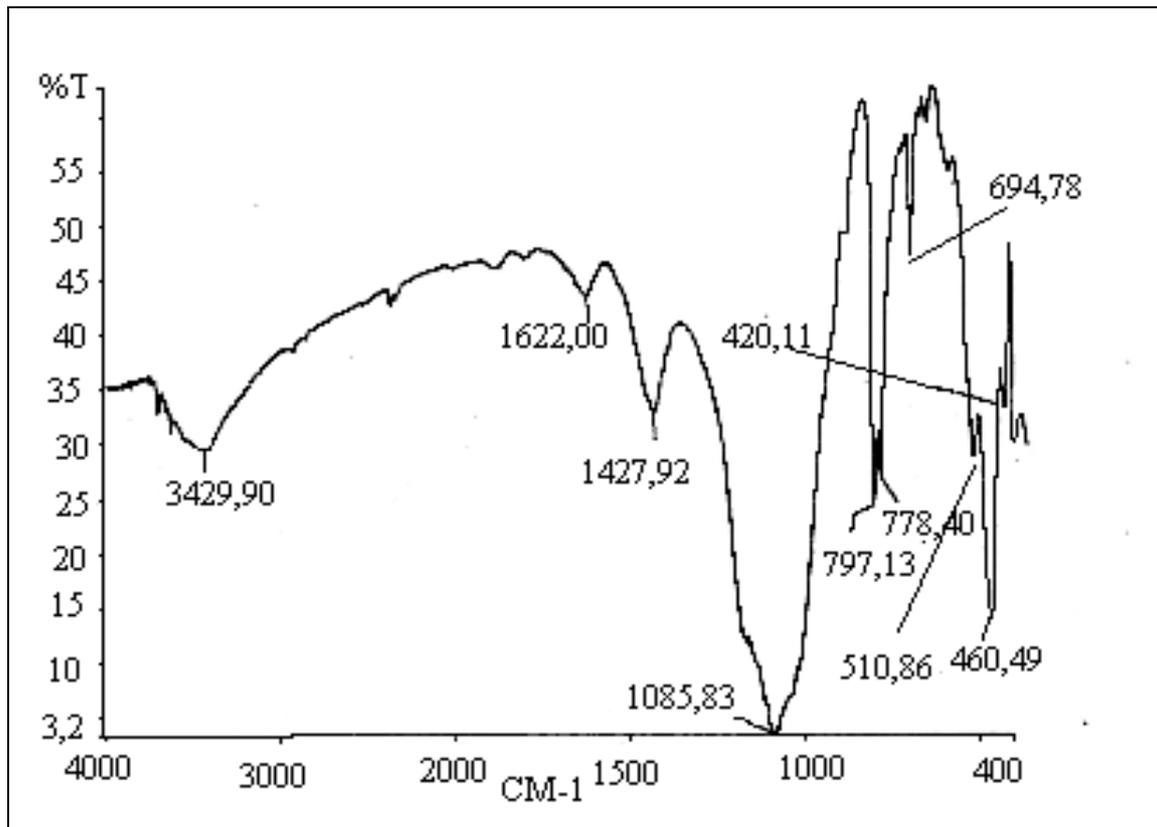


Figure. IV-9 : Spectre infrarouge de minerai Pb-Zn d'Amizour(Sondage 94)

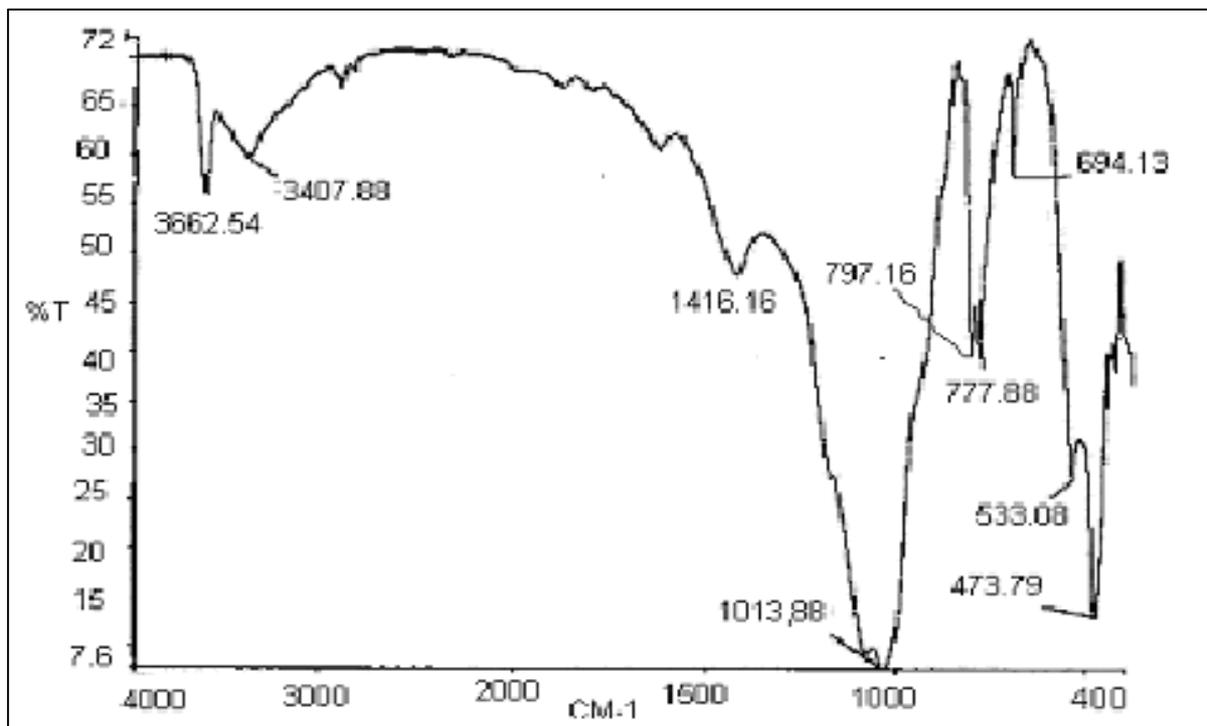


Figure IV-10 : Spectre infrarouge de minerai Pb-Zn d'Amizour(Sondage 94)

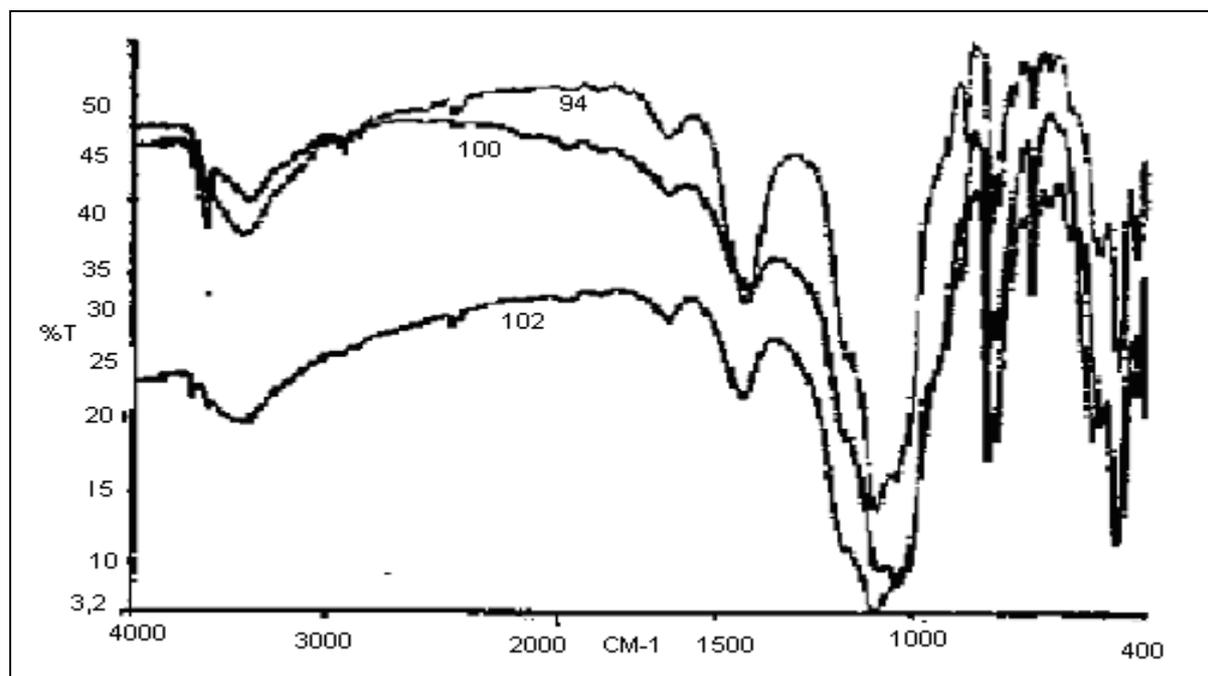


Figure IV-11 : Spectre infrarouge de minerai Pb-Zn d'Amizour(sondages 94, 100,102.)

IV.10 Analyse thermique et analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse

La thermogravimétrie consiste à mesurer la variation de masse subie par un échantillon lors d'un traitement thermique. Il s'avère intéressant de déterminer la nature des gaz dégagés lors d'un traitement thermique. Les gaz produits sont séparés et analysés à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (CPG/MS).

Une série d'échantillons a été soumise à une analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD) (figures IV-12 et IV-13).

L'analyse thermique gravimétrique (ATG) fait apparaître trois domaines de température :

- Entre 200-400 °C, une perte de masse de moins de 1 % attribuée à l'eau de constitution de la phase argileuse contenue dans le minerai.
- Entre 470 et 580 °C, une perte de masse de 14% attribuée au départ de CO₂ par chromatographie en phase gazeuse (figure. IV-14).

- Entre 580 et 1000 °C des pertes de masse de 5 % attribuées au dégagement de SO₂

L'analyse thermique différentielle (ATD) a mis en évidence des effets exothermiques importants correspondant à la décarbonatation de la phase carbonatée et à l'oxydation des sulfures confirmés par la chromatographie gazeuse couplé à un spectromètre de masse (figure IV-14).

En conclusion, cette analyse a permis de confirmer la présence des carbonates. Ces dernières commencent à se décomposer à partir de 470 °C et les sulfures, s'oxydent à partir de 580°C.

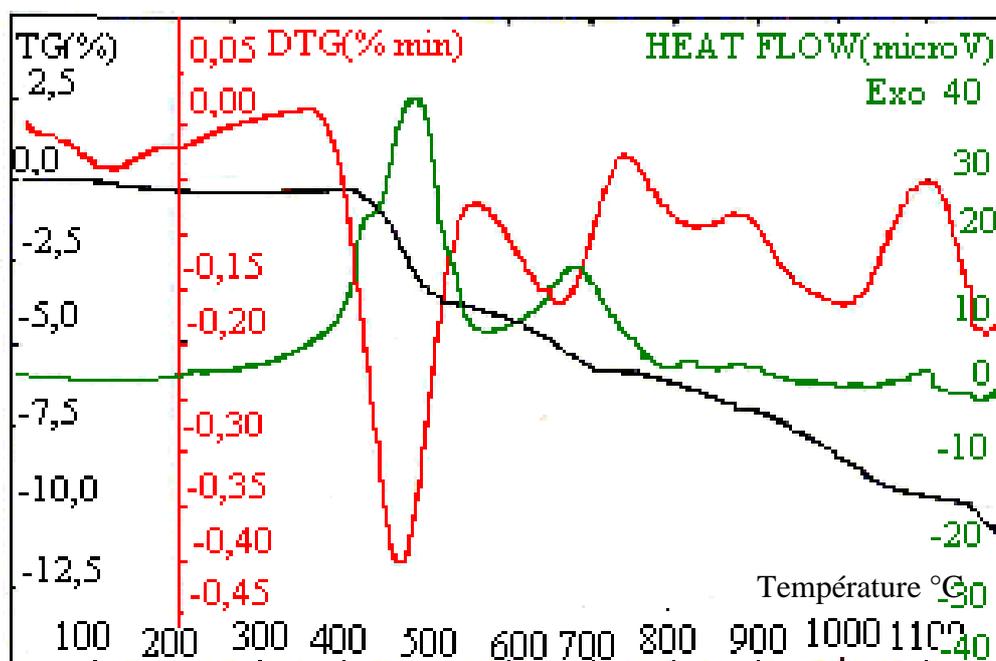


Figure IV-12 Thermo gramme d'un échantillon représentatif (minerai Pb-Zn d'Amizour) .

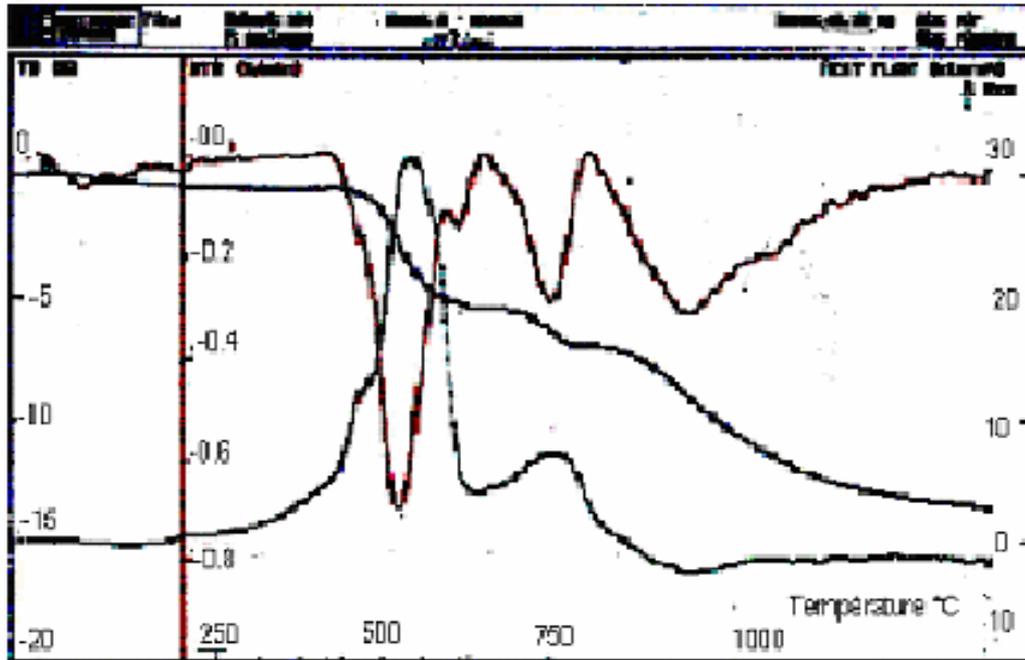


Figure IV-13 : Thermo gramme de minerai Pb-Zn d'Amizour.

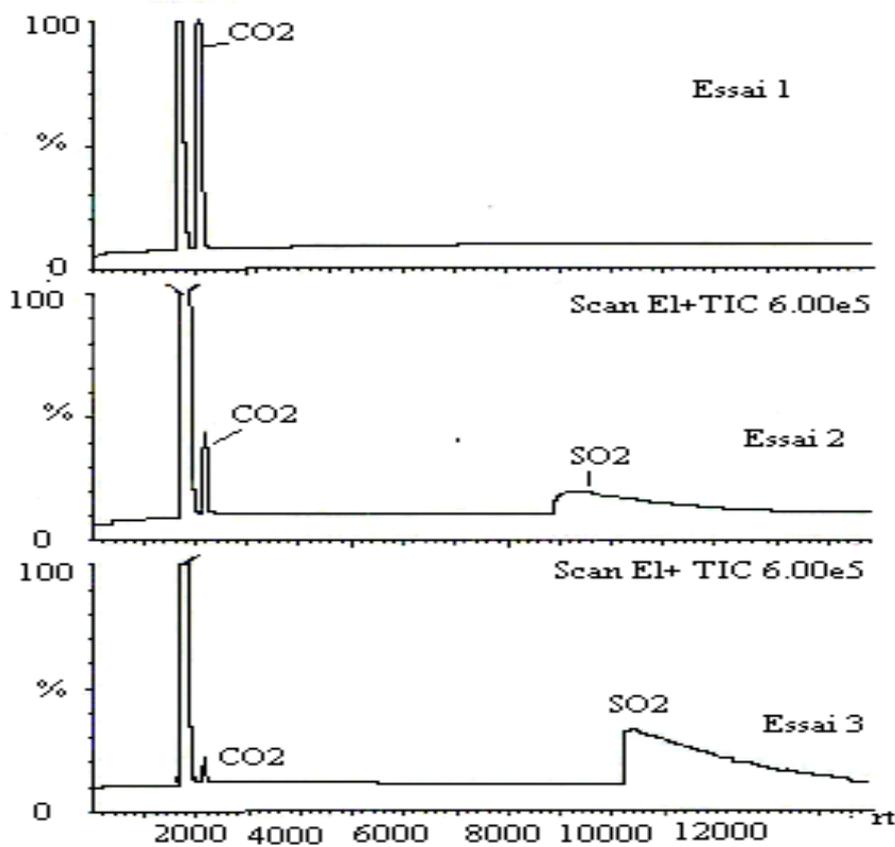


Figure IV-14 : Chromatogrammes CPG/MS du minerai Pb-Zn.

III.10 Conclusion

Le minerai récupéré sous forme de carottes cylindriques de quatre sondages différents (90, 94, 100, 102), subit un traitement mécanique (concassage –broyage – quartage). La poudre minérale obtenue peut être analysée par les méthodes physico-chimiques.

L'analyse granulométrique par tamisage donne un diamètre moyen $D_{50} = 0.132$ mm et un $D_{80} = 0.25$ mm

Le volume nécessaire pour la mise en solution totale de 0.5 g de minerai, durant deux heures à 80 °C est de 10 ml. La libération des particules du zinc nécessite un broyage très poussé au delà de 40 μ m. Les résultats obtenus montrent que le taux d'humidité augmente au fur et à mesure que le diamètre des particules diminue. La perte au feu varie et met en évidence l'existence de plusieurs générations de zinc. Ceci confirme les résultats de l'analyse du taux de zinc dans les différentes tranches granulométriques.

L'analyse des sections polies au microscope optique et au microscope électronique à balayage couplée à l'analyse EDX a mis en évidence les minéraux utiles et les minéraux de gangue. L'étude est complétée par l'analyse minéralogique par la diffraction X qui a mis en évidence la présence de toutes les phases minérales contenus dans le minerai telles que les sulfures de zinc de plomb et de fer, ainsi que les minéraux de gangue comme les carbonates, la barytine et le quartz.

L'étude comparative basée sur l'intensité des pics nous montre que la galène se trouve en quantité plus importante dans le sondage 102 par rapport à l'échantillon du sondage 100. On note une quantité plus faible dans les sondages 90 et 94.

L'analyse chimique de chaque tranche granulométrique, par spectrométrie d'absorption atomique a permis de conclure que les teneurs en éléments utiles se situent dans les tranches granulométriques inférieures à 80 μ m.

La composition chimique complète du minerai a été donnée par fluorescence, cette dernière a mis en évidence les éléments majeurs et les éléments qui sont à l'état de traces.

L'analyse des l'échantillons par spectrométrie Infrarouge et par analyse chromatographique en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CPG/MS) confirment la présence importante des carbonates.

En conclusion, la caractérisation du minerai par différentes méthodes physico-chimiques a identifié les principaux minéraux, leurs teneurs et la maille de libération des espèces valorisables.

PARTIE EXPERIMENTALE DES ESSAIS DE FLOTTATION

V.1 Introduction :

L'enrichissement est à l'heure actuelle une industrie de grande envergure, ayant connu de grands développements des moyens technologiques mis en oeuvre.

Parmi les procédés d'enrichissement utilisés, le procédé de flottation convient généralement aux minerais sulfurés tels que la blende (sphalérite) et la galène. Ces derniers représentent particulièrement les minéraux utiles présents dans le minerai d'amizour.

Le premier objectif voulu dans cette étude, est d'appliquer le procédé de flottation à la poudre minérale d'Amizour comme il est appliqué au minerai de Chaabat el Hamra (Sétif) du fait que tout les deux se caractérisent par la forte teneur en fer, en appliquant les mêmes réactifs, vu leurs disponibilité [47].

Le deuxième objectif est d'étudier l'influence des paramètres (pH, collecteur, déprimant, activant) et les quantités optimales de ces réactifs donnant les meilleurs rendements.

V.2 Matériels et Méthodes

Notre étude débutera par l'influence des paramètres sur la flottation de la galène (PbS) car cette dernière est activée naturellement.

L'enrichissement de la galène et de la blende par flottation à différents paramètres, est réalisée au sein de notre laboratoire LTMGP, en utilisant une cellule de flottation.

L'analyse qualitative et quantitative par fluorescence X, des concentrés de zinc et de plomb ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Philips PW 1404.

Les expériences sont effectuées dans une cellule de flottation de contenance 1,5 l avec un rapport de dilution 1/5 (figure V-1), dont les caractéristiques sont données comme suit :

C'est un appareil de type standard, avec agitateur à rotor et stator. L'air est généré par cavitation et est introduit du bas vers le haut, un défilement permanent de bulles d'air ascendantes est ainsi assuré tant que l'agitateur tourne et le robinet d'aspiration est ouvert.

- Puissance de l'appareil 30KW, à 2700 tr/min.
- Alimentation de 220/380 V.

Les réactifs de flottation utilisés sont ceux pratiqués industriellement (Usine de traitement de Chaabet El-Hamra Algerie). Ils sont rapportés dans les tableaux V-1 et V-2

A) Caractéristiques de la cellule de flottation utilisée

* Capacité de la cellule : 01,5 Litre.

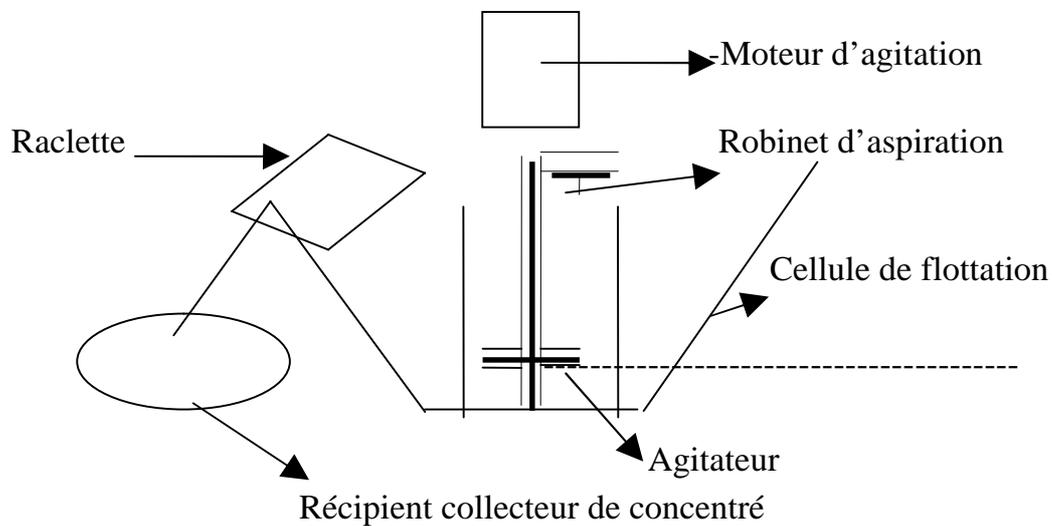


Figure V-1 : Schéma de la Cellule de flottation.

Tableau V-1 : Réactifs de flottation de la galène.

Réactifs	Soude (NaOH)	Chaux CaO	Sulfate de Zn (ZnSO ₄)	Ethyl Xanthate	Huile de pîn
Rôle	Régulateur de pH	Déprimant de la pyrite	Déprimant de Zinc	Collecteur	Moussant
Mode d'injection	Liquide	Solide (poudre)	Liquide	Liquide	Liquide
Concentration	M	/	1 % (massique)	1 % (massique)	1ml

Tableau V-2: réactifs de flottation de la blende

Réactif	Carbonate de sodium et la soude $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{NaOH}$	Chaux CaO	Sulfate de cuivre Cu SO_4	Xanthate -isobutyl	Huile de pin
Rôle	Régulateur de pH	Déprimant de la pyrite	Activant du Zinc	Collecteur	Moussant
Mode d'injection	Liquide	Solide (poudre)	Liquide	Liquide	Liquide
Concentration	M		1% (massique)	1% (massique)	

Le cheminement des opérations d'un essai de flottation de la blende est donné par la figure V-2 :

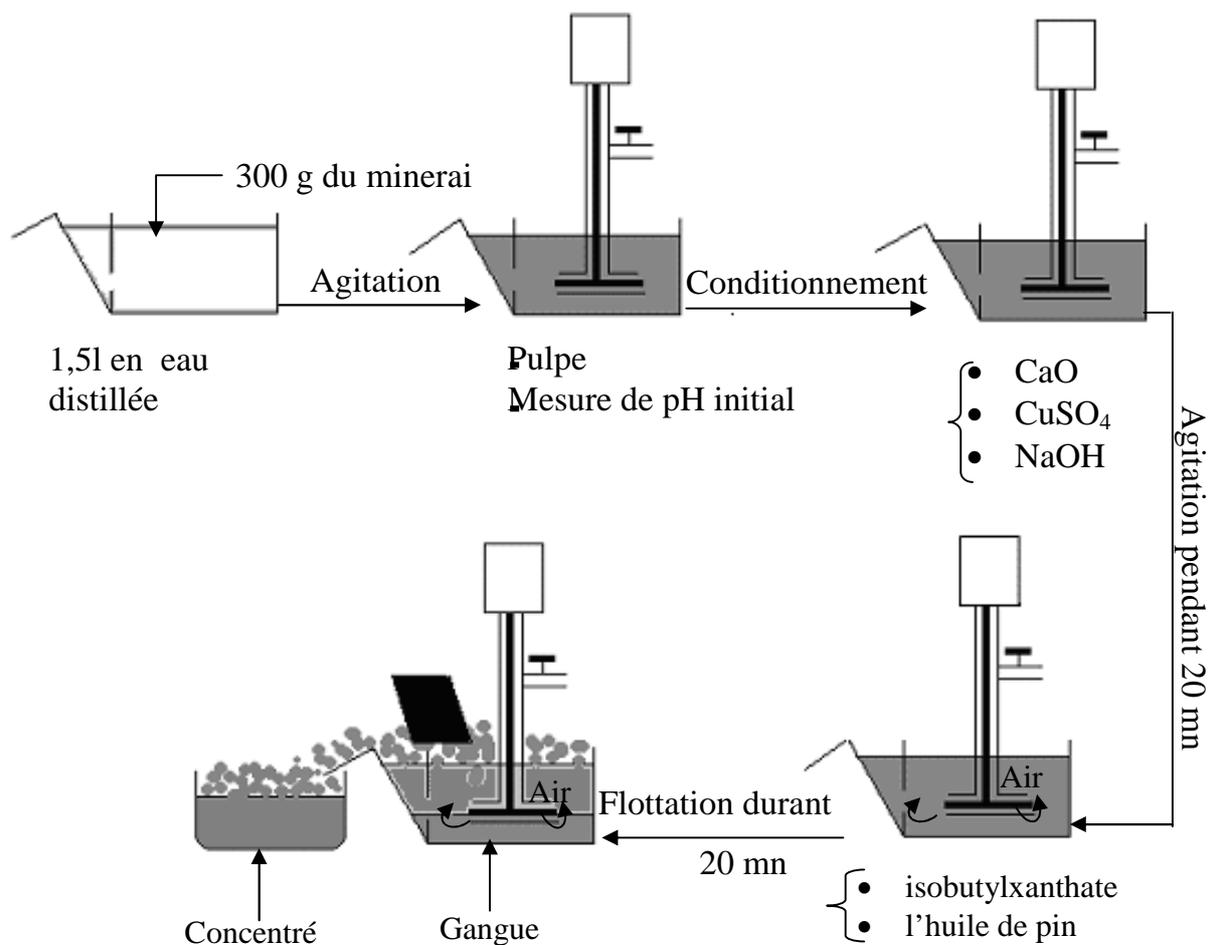


Figure V-2 : Schéma Représentatif d'un essai de flottation

V.3 Essai de flottation sélective appliqué au minerai Pb/Zn d'Amizour

a) Préparation de l'échantillon à traiter

Les échantillons récupérés sous forme de carottes cylindriques ont subi des traitements mécaniques (concassage, homogénéisation et broyage) au laboratoire de Technologie des Matériaux et du Génie des procédés (Béjaia).

b) Description du déroulement de l'essai de flottation sélective :

On peut distinguer trois phases durant cette opération :

b.1 Phase d'humidification :

- 1- Introduction de 100 gr d'échantillons broyé à 100 μm
- 2- Humidification ; ajout de 0,5 l d'eau, que l'on pourra par la suite ajuster à volonté au niveau supérieur de la cellule.
- 3- Mise en marche de l'agitation à 2500 tr/mn
- 4- La mesure du pH donne 5,56 (pH acide)
- 5- On ajuste le milieu à pH = 09 à l'aide de Na_2CO_3 , solution à 1%, On laisse ainsi durer cette phase de conditionnement pendant plus de 10 mn. Le pH de 9 est prescrit pour une meilleure flottation du plomb [47].

b.2 Phase de flottation du Plomb :

- 1- Ajout de déprimant approprié: du sulfate de Zinc à raison de 600 gr par tonne de minerai, qu'on introduit sous forme de solution préparée à 1%.
- 2- Ajout du collecteur : l'ethyl xanthate à raison de 200 gr / t .
- 3- Ajout de moussant à raison de 100 g/t : le flotanol (nonm commercial) à raison de 100 gr / t qu'on introduit toujours sous forme de solution à 1%.
- 4- On réduit la vitesse d'agitation à 2000 tr/mn
- 5- On envoi un débit d'air de 60 litres par heures, tout en commençant à collecter le surnageant (concentré de Pb) en opérant à l'aide de la raclette.

On arrête cette phase par le biais de fermeture de l'injection d'air quand on a observé une nette diminution de la pulpe flottante. Le concentré de Pb ainsi obtenu est filtré à vide sur bûchner, pour être ultérieurement analysé.

b.3 Phase de flottation du Zn :

- 1- Un autre conditionnement du milieu est nécessaire, par conséquent on augmente l'agitation à 2500 tr/mn.
- 2- Ajout de l'activant nécessaire pour la flottation du Zn, notamment du sulfate de cuivre (CuSO_4) à raison de 600gr/t.
- 3- Le pH ayant chuté, on l'ajuste à 09.

- 4- Ajout du collecteur approprié, notamment l'amyli-xanthate à raison de 200 gr/t.
 5- Ajout du moussant, le même que précédemment
 6- On réduit l'agitation à 2000 tr/mn et on commence la flottation en actionnant le débit d'air. On rajoute de l'eau pour ajuster le niveau ayant baissé. Le concentré de Zinc est filtré, de même pour la gangue .

C) Analyse des produits de flottation sélective

Les produits de la flottation sont séchés et des prises d'essai sont analysées par absorption atomique pour la détermination des teneurs en Pb et en Zn. Le tableau V-3 suivant résume les résultats de cet essai.

Tableau V-3 : Essai de flottation sélective .

	Quantité en (g)	Teneur en plomb (%)	Quantité plomb (g)	Teneur en Zinc (%)	Quantité Zinc (g)
Minerai à l'origine	100	1,03	1,03	5,70	5,70
Concentré de Plomb	17,89	4,42	0,79	6,92	1,24
Concentré de Zinc	15,12	0,93	0,14	25,9	3,91
Rejet	66,98	0,15	0,10	0,83	0,55

Le degrés de récupération des composés utiles , dans les produits d'enrichissements, est le rapport du poids d'un composant utile passé dans tel ou tel initial, exprimé en %.

$$\text{Récupération en Pb} = \frac{0,79 \times 100\%}{1,03} = 76,7\%$$

$$\text{Récupération en Zn} = \frac{3,91 \times 100\%}{5,70} = 68,6\%$$

D) Bilan de l'opération de flottation sélective :

1.Plomb :

$$Q_i \cdot \alpha_{Pb} = C_{Pb} \cdot \beta_{pb} + V_{Pb} \cdot T_{rejet} + C_{Zn} \cdot \beta_{Pb} \text{ -----(1)}$$

$$100g \cdot 1,03 = 17,89 \cdot 4,42 + 0,15 \cdot 66,98 + 15,12 \cdot 0,93$$

$$103 = 79,07 + 10,047 + 14,061 = 103,178$$

2.Zinc :

$$Q_i \cdot \alpha_{Zn} = C_{Zn} \cdot \beta_{Zn} + C_{pb} \cdot \beta_{Zn} + V_{Zn} \cdot T_{rejet} \text{ ----- (2)}$$

$$100 \cdot 5,70 = 15,12 \cdot 25,9 + 17,89 \cdot 6,92 + 0,83 \cdot 66,98570 = 391,608 + 123,79 + 55,59 \\ = 570,98$$

Q_i : Quantité du minerai (gr).

α_{pb} : Teneur en Pb du minerai : (%).

C_{pb} : Quantité du concentré de plomb :(gr).

β_{pb} : Teneur en Pb du concentré (%).

T : Quantité du rejet (gr).

V_{pb} : Teneur en Pb dans le rejet (%).

C_{Zn} : Quantité du concentré de Zn (gr).

β_{pb} : Teneur en Zb dans le concentré de Zn (%).

L_{Zn} : Teneur en Zn du minerai (%).

β_{Zn} : Teneur en Zn dans le concentré de zn (%).

β_{Zn} : Teneur en Zn dans le concentré du pb (%).

V_{Zn} : Teneur en Zn dans le rejet (gr).

La teneur de 4,42 % obtenue en plomb n'est pas aussi négligeable en rapport à la teneur de départ dans le minerai. Ce résultat prouve aussi la possibilité de flottation sélective des deux minéraux[48]. Le procédé de la flottation sélective est résumé comme dans la figure V-3.

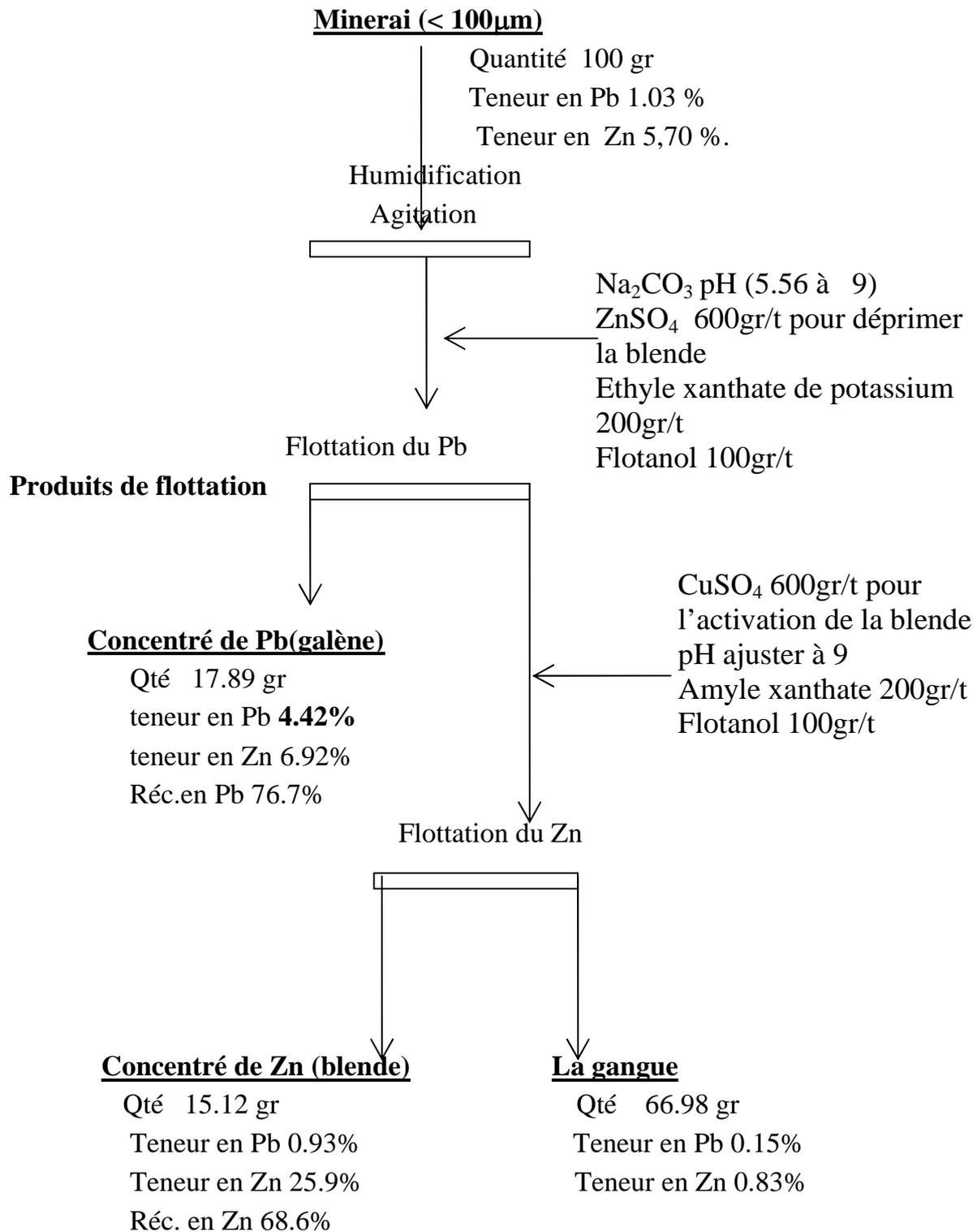


Figure V-3 : Schéma de flottation différentielle du minerai Pb/Zn
Mine Amizour.

Réc : Récupération.

Qté : Quantité.

le minerai d'Amizour présente des teneurs faibles en zinc et en plomb. Pour obtenir une matière première qui sera utilisée dans l'industrie électrochimique productrice de métaux purs à partir de ce minerai, un enrichissement par flottation est nécessaire. Pour cette objectif, notre axe de recherche est orienté vers l'influence de quelques paramètres sur la flottation de la galène et de la sphalérite ainsi que la détermination des conditions idéales de flottation de ces deux minéraux.

V.4 Essais de flottation de la galène

Nous allons procéder en premier lieu à la flottation de la galène car ce minéral est activé naturellement. Le sulfate de zinc est utilisé comme déprimant de la sphalérite, la chaux est un composé qui est utilisé comme déprimant de la pyrite, l'éthyle xanthate de potassium est un collecteur et l'huile de pin est utilisé comme moussant.

V.4.1 Influence du temps de flottation

Les réactifs et leurs dosages sont regroupés dans le tableau V-4

Tableau V-4 : réactifs utilisés pour la flottation de la galène.

Réactifs	Sulfate de Zinc	Chaux	Ethyle Xanthate	Soude	Huile de pin
Quantité injectée	18 ml	1,2 g	6 ml	pH = 9	2 gouttes
Equivalence	600 g/t	4000 g/t	200 g/t	/	60 g/t

Le pH de la solution est pris égal à 9 en référence aux études faites précédemment [47]. Le temps d'agitation de la pulpe de flottation est fixé à 15 mn.

Les résultats d'analyses de la poudre minérale du tout venant et des concentrés obtenus à différents temps de flottation, sont récapitulés dans le tableau V-5. La figure V-4 représente la teneur en plomb et la récupération en fonction du temps de flottation

Tableau V-5 :Influence du temps de flottation.

Temps de flottation (mn)	Teneur moyenne en Pb (%)		Taux de récupération R (%)	Masse du concentré de Pb (%)
	Alimentation	Concentré		
5	1.03	02.89	18.90	06.74
10	00.95	03.45	30.63	08.44
15	00.80	03.89	51.00	10.49
20	00.88	04.64	59.52	11.29
25	00.79	02.98	60.24	15.30
30	00.85	02.98	68.43	19.52

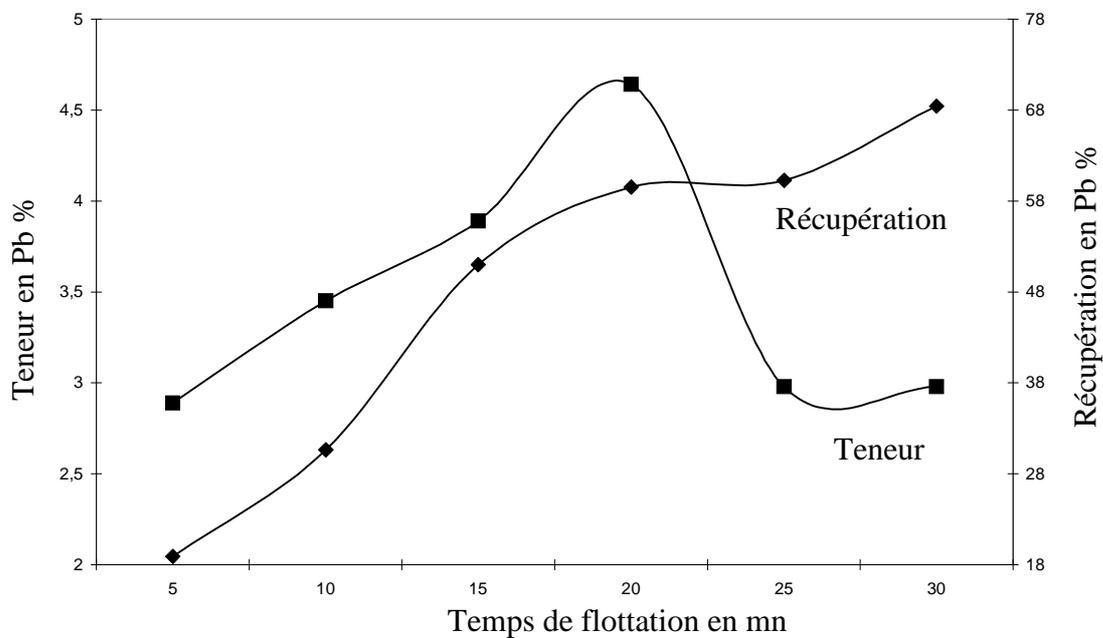


Figure V-4: Teneur et récupération en fonction du temps de flottation.

Il ressort de ces résultats que la teneur augmente en fonction du temps, elle atteint le maximum à la durée de flottation de 20 mn, au-delà de cette valeur, elle rechute. La récupération du plomb croît en fonction du temps, elle se stabilise entre 20 et 25 mn. Ce qui nous mène à conclure que le temps optimum de flottation est de 20 mn.

V.4.2 Quantité de collecteur

Les études réalisées par des auteurs ont montré que l'action d'éthyle xanthates sur la galène se fait par la formation d'un complexe Pb(II)-alkyle xanthate à la surface de cette dernière. Le complexe formé est responsable de la flotabilité de la galène [49] .

Les résultats expérimentaux de flottation de la galène à différentes quantités de collecteur d'éthylxanthate de potassium sont réalisés en déprimant la pyrite par la chaux et la blende par le sulfate de zinc (Tableau V-6, figure V-5)

Tableau V-6 : Influence de la quantité de collecteur ajoutée.

Quantité de collecteur en (ml)	Quantité de collecteur en g/t	Teneur moyenne en Pb (%)		Taux de récupération R %
		Alimentation	Concentré	
3.0	100	0,70	2,20	35,09
4.5	150	0,74	3,86	64,85
6.0	200	0,95	4,14	55,92
7.5	250	0,85	3,07	62,60
9.0	300	0,80	2,75	64,41

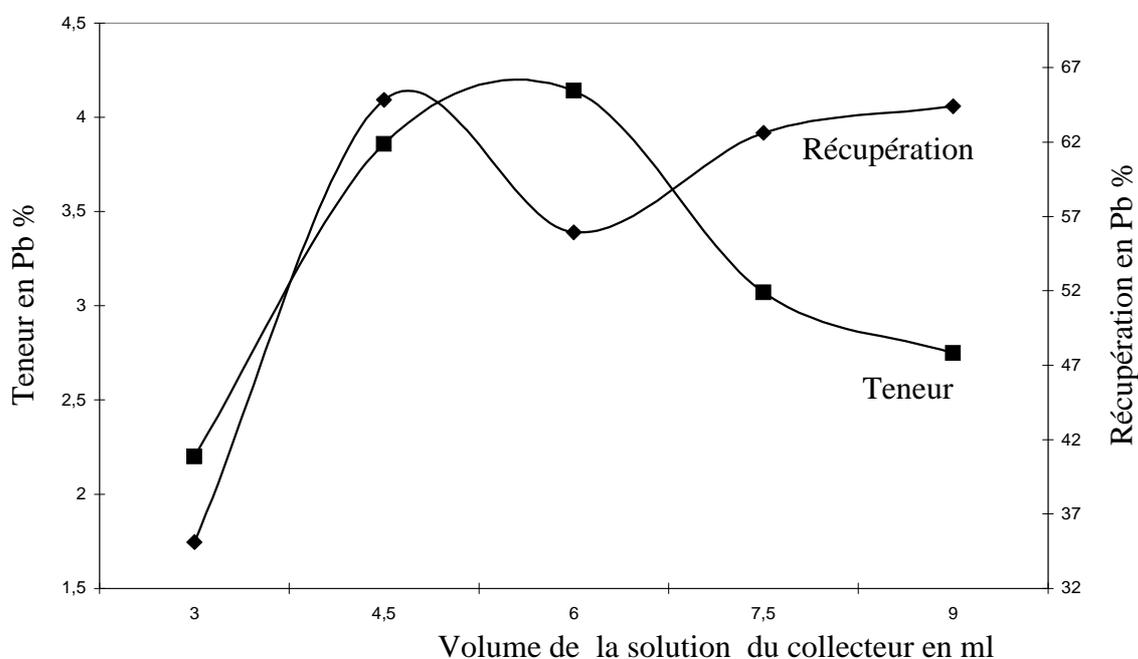


Figure V-5 : Teneur et récupération en fonction de la quantité de collecteur

La valeur optimale d'extraction du plomb peut être estimée à 4.14% à 6 ml d'éthylxanthate, la récupération est de l'ordre de 55 %. Au delà de cette dose optimale la teneur régresse.

V.4.3 Le pH

La soude est utilisée comme régulateur de pH. La solution est ajoutée à la pulpe de flottation en phase d'agitation. Les teneurs et les taux de récupération en fonction de pH sont représentées dans le tableau V-7 et la figure V-6

Tableau V-7 : Teneurs et taux de récupération en Pb en fonction du pH.

pH	Teneur moyenne en pb (%)		Taux de récupération R (%)
	Alimentation	Concentré	
8	0.50	2,89	80,92
9	0.95	3,84	57,93
10	0.65	3,00	73,84
11	0.80	1,34	34,61

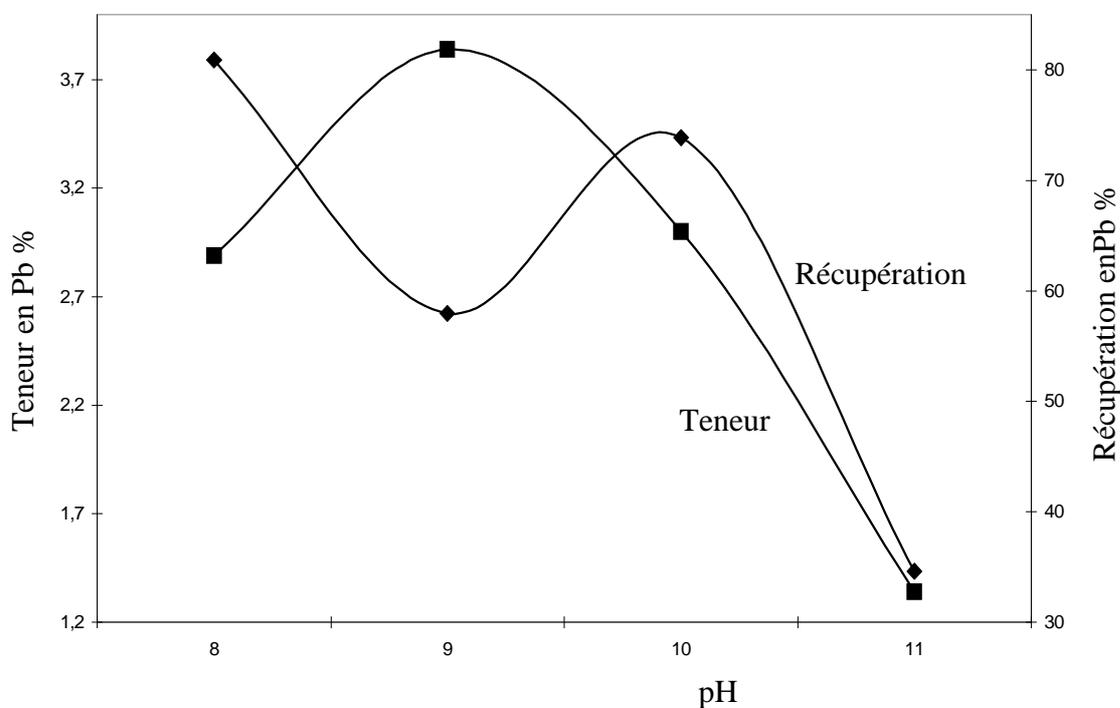


Figure V-6 : Teneur et récupération de plomb en fonction du pH

Les essais expérimentaux réalisés, ont montré que la teneur maximale obtenue en Pb est de 3.84 % avec un taux de récupération d'environ 58 %. Cette valeur est obtenue à pH = 9. Par contre, en milieu fortement basique la récupération de la galène est faible. Ce résultat confirme ceux des travaux scientifiques réalisés sur d'autres minerais sulfurés [24], dont les résultats ont fixé le domaine de flottabilité de la galène dans l'intervalle de pH (7 – 9).

V.5 Essais de flottation de la blende ou sphalérite

V.5.1 Influence de la durée de flottation

Le temps d'agitation et de conditionnement de la pulpe de flottation est de 15mn. Les réactifs de flottation sont ajoutés à la cellule au cours de l'agitation. Les résultats d'analyses obtenus à différents temps de flottation sont récapitulés dans la tableau V-8 et la figure V-7

Tableau V-8 : Teneur et récupération de la blende en fonction du temps.

Temps de flottation en mn	Teneur moyenne en Zn (%)		Taux de récupération R (%)
	Alimentation	Concentré	
10	4,63	25,5	59,20
15	4,5	19,16	67,04
20	4,25	20,22	74,68
25	4,63	18,05	81,10
30	4,00	18,05	82,06
45	4,75	10,2	82,1

Nous constatons à partir de ces résultats, que le temps de flottation nécessaire pour atteindre une récupération presque maximale avec une teneur appréciable est de 20 mn. Au-delà de cette durée la teneur en zinc chute et la récupération se stabilise à 82% [46]. Par conséquent cette valeurs est un paramètre optimal pour la suite de nos essais de flottation.

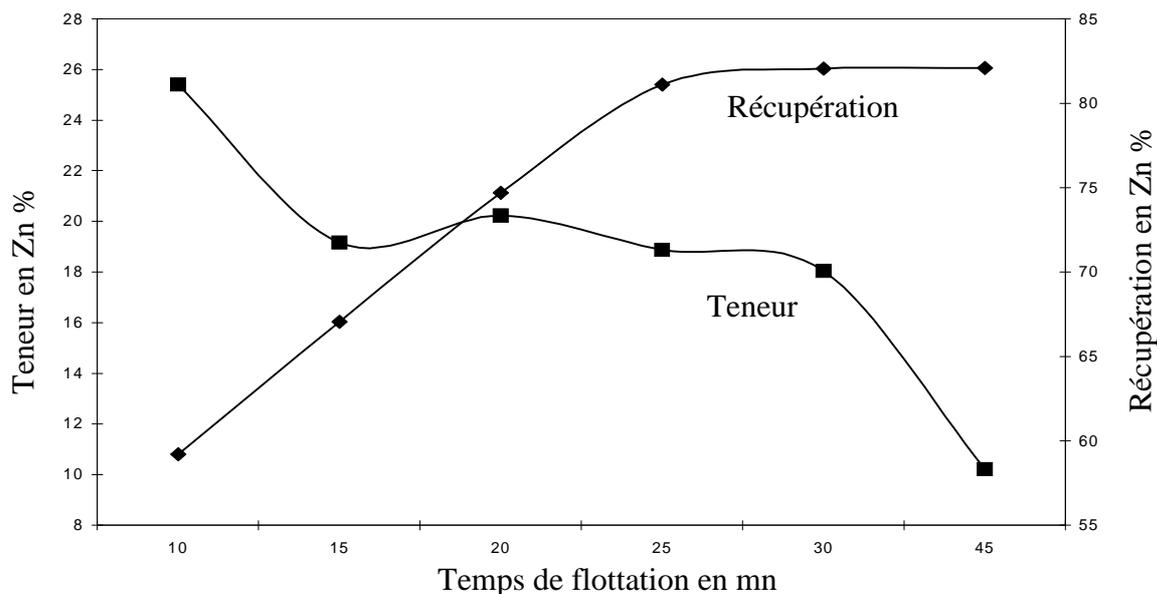


Figure V-7: Teneur en zinc et récupération en fonction du temps de flottation

V.5.2 Influence de la quantité d'activant sur la flottation de la sphalérite (la blende)

Sans activant, la blende est un minéral qui ne flotte pas avec un thiol à courte chaîne, pour le faire flotter, il est nécessaire de transformer sa surface en un autre sulfure susceptible d'adsorber un thiol, et cela par une réaction de type :



Cette réaction n'est possible thermodynamiquement, que pour les ions Cu^{+2} , Pb^{+2} , Ag^{+} et Hg^{+2} .

Le mode d'action de la blende le plus connu est l'activation par les ions cuivre. Elle est basée sur le fait que le sulfure de cuivre est moins soluble que le sulfure de zinc et l'action peut être interprétée comme un échange d'ions Cu^{++} et Zn^{++} à la surface de la blende [50].

Pour cet effet, nous avons choisi d'étudier l'influence de la concentration des sulfate de cuivre sur l'activation de la blende (ZnS). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau V-9 et la figure V-8

En se basant sur les résultats ci-dessous, la quantité d'activant nécessaire pour une bonne récupération en zinc (63%) et une teneur maximale de 29% est de 15 ml qui correspond à 500g/t. Au-delà de cette valeur (29,63) ces dernières diminuent considérablement. D'après certains auteurs les concentrations importantes en sulfates de cuivre créent la formation d'une couche insoluble sur les grains de blende par conséquent inhibe la flottabilité de cette dernière [51].

Tableau V-9 : Teneur et récupération du zinc en fonction de la concentration de l'activant

Quantité de CuSO ₄ (ml)	Teneur moyenne en Zn (%)		Taux de récupération R (%)
	Alimentation	Concentré	
03 (100g/t)	4,63	12,5	16,6
06 (200g/t)	4,8	13,6	33,2
09 (300g/t)	4,25	19,2	50,8
12 (400g/t)	4,63	25,4	59,2
15 (500g/t)	4,80	29,8	63,2
18 (600g/t)	4,75	17	34,8

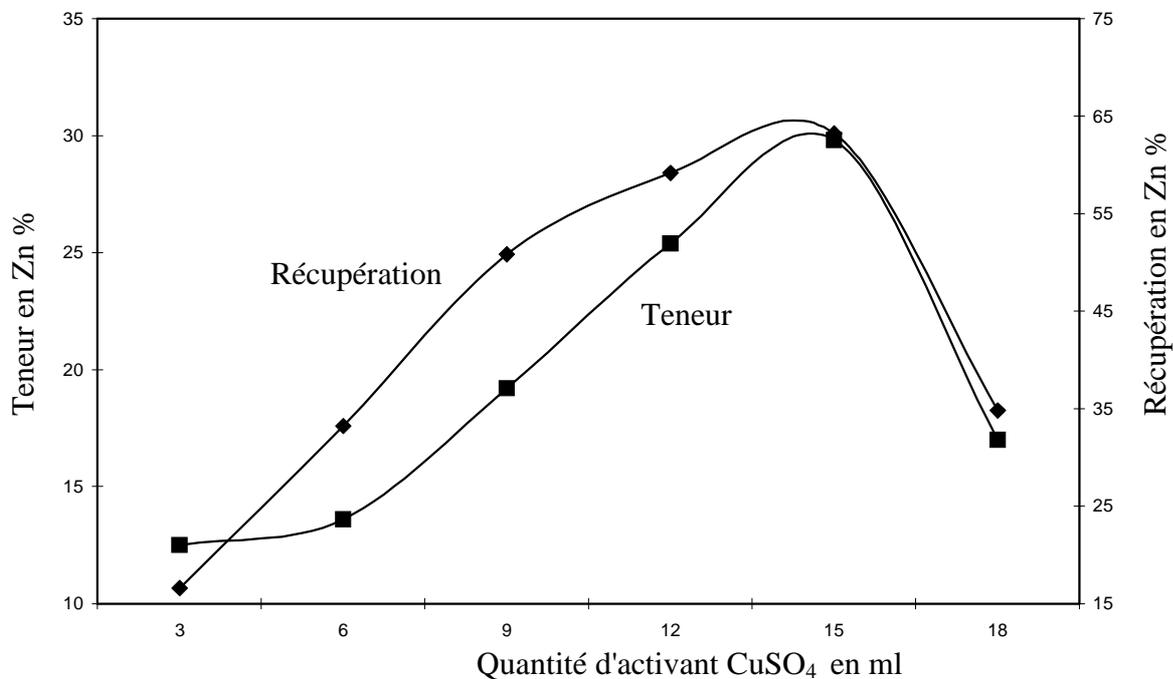
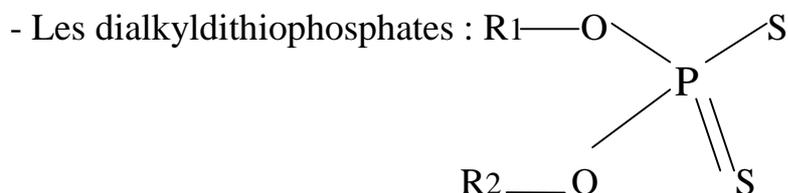
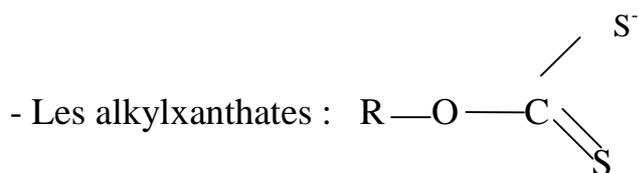


Figure V-8 : Teneur et récupération en Zn en fonction de la concentration de l'activant.

V.5.3 Influence du collecteur sur la flottation de la blende

La blende activée par le sulfate de cuivre forme des complexes types $-CuX$ sur la surface de la blende [51], les grains de sphalérite acquièrent par ces complexes des propriétés hydrophobes, par conséquent la flottation de ce minéral devient possible.

Les surfactants actuellement utilisées, pour la flottation sélective des sulfures, sont d'un nombre très limité et font partie du groupe de thiols, avec des groupements alkyls « R » à courte chaîne [C_2 (éthyl) à C_6 (hexyl)].



Le collecteur utilisé pour la flottation du zinc est l'isobutyle xanthate de potassium que nous avons récupéré dans le complexe minier de Chahbet El Hamra de Sétif utilisé pour la flottation du zinc dans l'industrie. L'influence de ce réactif à différentes concentrations sur le minerai d'amizour est donnée par le tableau V-10 et la figure V-9.

Tableau V-10 : Résultats relatifs à l'influence du collecteur.

Quantité de collecteur (ml)	Teneur moyenne en Zn (%)		Taux de récupération R (%)
	Alimentation	Concentré	
03 (100g/t)	4,63	22,48	35,8
4,5 (150g/t)	5,8	23,35	48,9
06 (200g/t)	5,25	29,16	72,1
07,5 (250g/t)	5,63	30,27	70,1
09 (300g/t)	4,80	19,42	43,8

Nous avons constaté que la teneur et la récupération du zinc augmente en fonction de la quantité du collecteur jusqu'au point 6 ml (200g/t), au-delà de cette quantité, il se produit l'effet inverse. Ce phénomène est expliqué par l'hydrophobicité du collecteur en milieu aqueux.

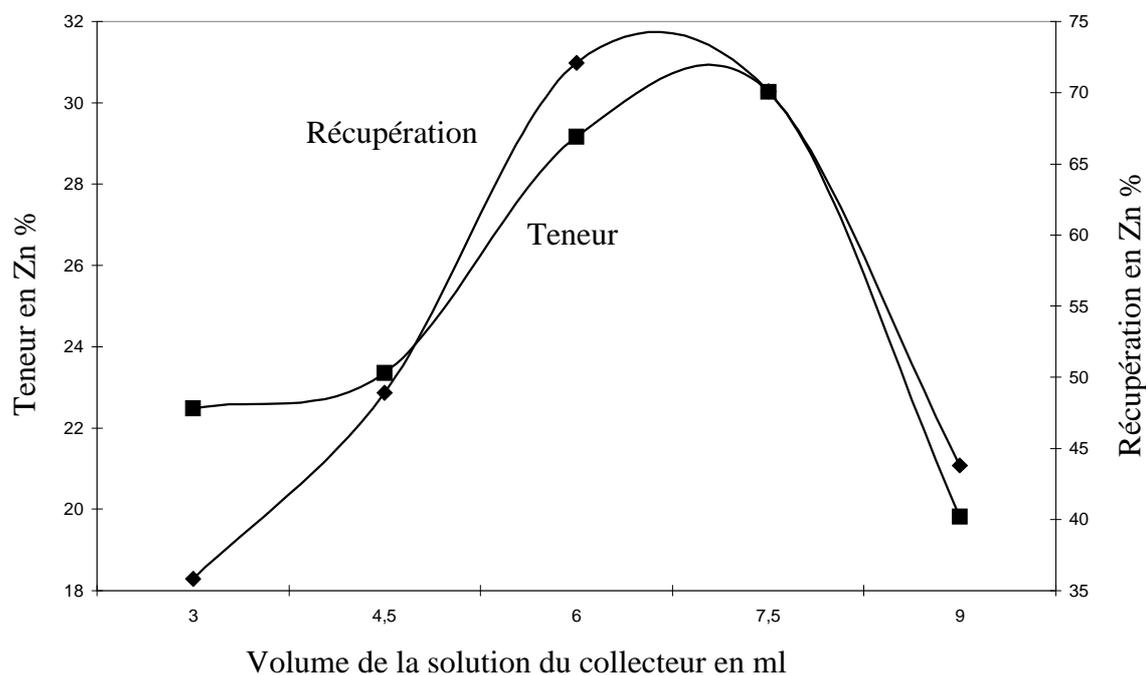


Figure V-9 : Teneur et récupération en fonction de la concentration du collecteur.

V.5-4 Influence du pH sur la flottation de la sphalérite

a) Ajout de la soude

Dans cette partie nous avons utilisé la soude pour faire varier le pH de la pulpe de flottation, la solution de soude est préparée à une concentration de 1 mole /litre. Les résultats relatifs à l'influence du milieu, sont dans le tableau V-11 et la figure V-10.

Tableau V-11 : Résultats relatifs à l'effet de pH

pH	Teneur moyenne en Zn (%)		Taux de récupération R (%)
	Alimentation	Concentré	
6,4	4,63	22,48	57,13
08	5,8	25,50	51,00
10	5,25	39,1	70,48
11,6	5,63	26,5	71,00

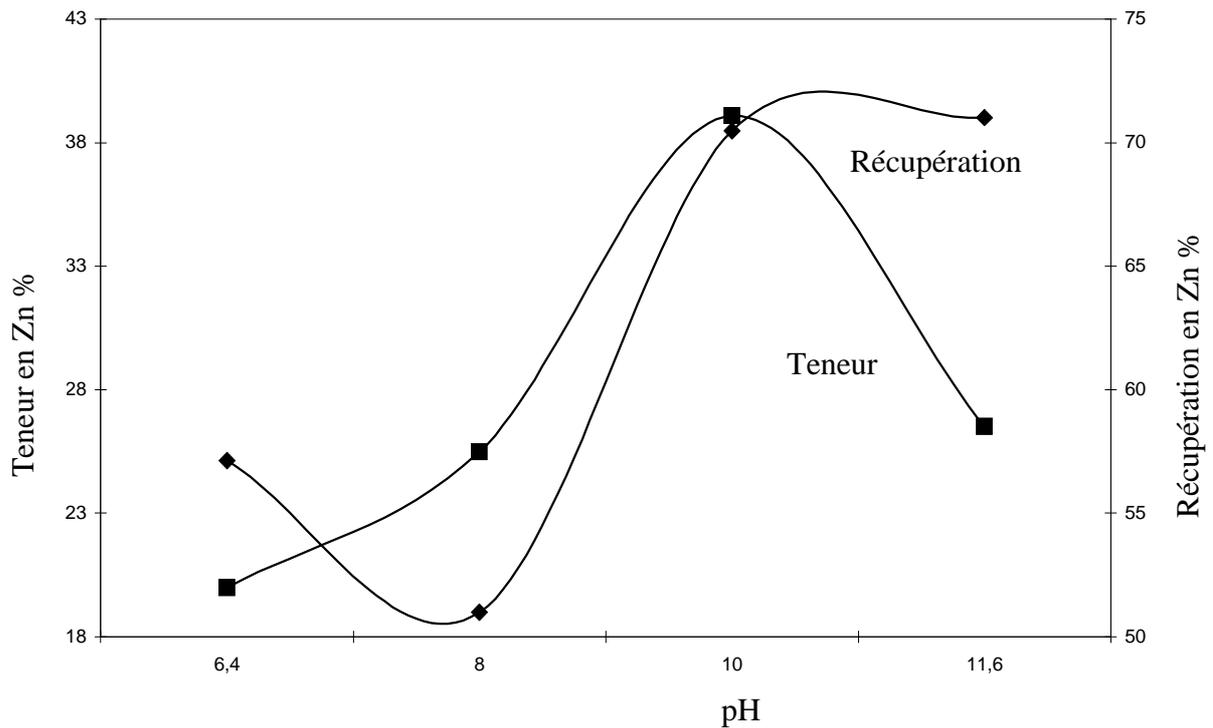


Figure V-10 : Teneur et récupération du zinc en fonction de pH

b) Ajout de carbonate de sodium

Les carbonates de sodium sont préparés à une concentration molaire et introduits dans la pulpe de flottation pour ajuster la valeur du pH. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau V-12 et la figure V-11

Tableau V-12 : Teneur et récupération en fonction de pH

pH	Teneur en Pb dans le concentré Zn	Teneur moyenne en Zn (%)		Taux de récupération R %
		Alimentation	Concentré	
8,5	1,42	9,45	30,40	66,43
9,0	1,39	9,86	26,37	69,94
9,5	0,94	10,08	20,83	72,33
10,0	0,88	10,13	22,60	74,33
11,0	0,94	9,92	22,91	75,40

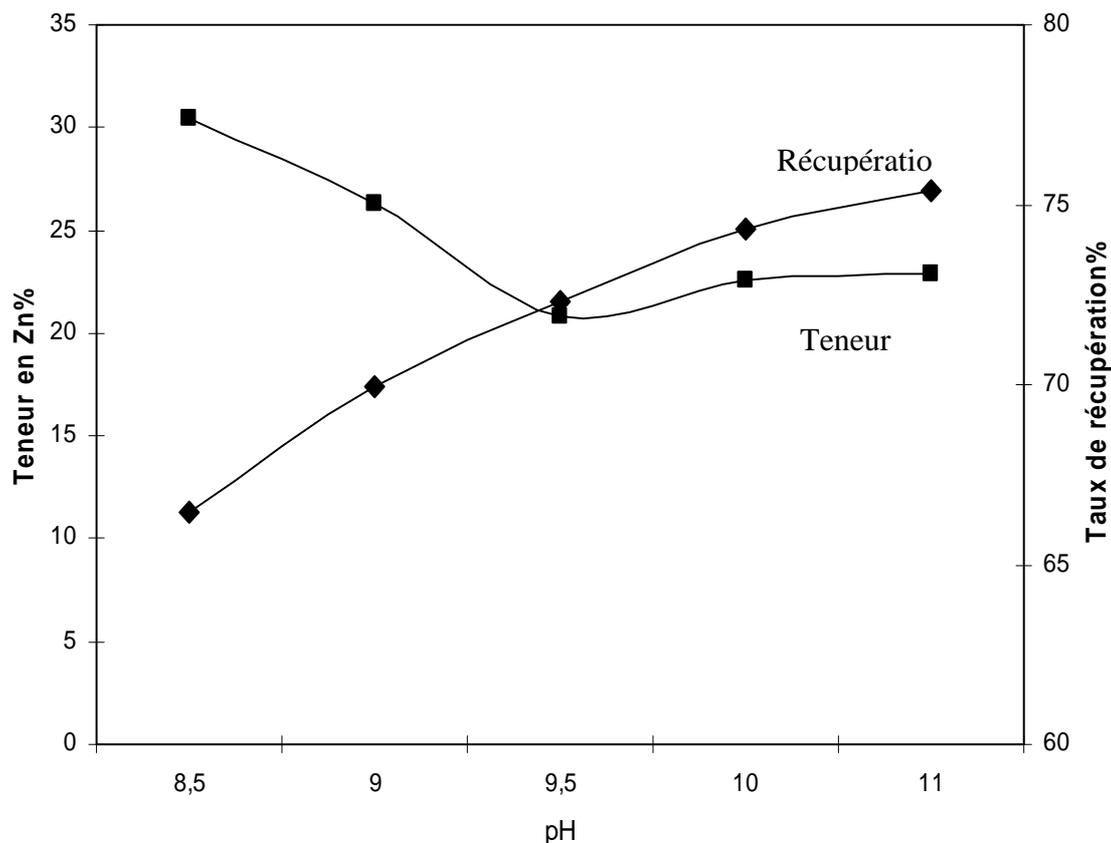


Figure V-11 : Teneur et récupération en zinc en fonction de pH

L'ajout des carbonates de sodium dans la pulpe de flottation a mis en évidence que la teneur en zinc se stabilise à partir de 9,5 et le taux de récupération ne cesse d'augmenter. Par contre, les résultats obtenus par la soude montrent que la teneur en zinc croît avec le pH pour obtenir une valeur maximale à pH de 10. Au-delà de cette valeur la teneur chute et le taux de récupération se stabilise. L'étude comparative, nous mène à conclure que la soude donne une teneur maximale en zinc qui est de 39%, par contre celle donnée par les carbonates de sodium est de 22%. A cet effet la soude est meilleur régulateur de pH comparé au carbonate de sodium. La teneur en plomb dans le concentré de zinc est d'environ 1 % et la teneur en zinc dans la gangue est de l'ordre de 2,5 %.

IV.5.5 Influence de la dilution de la pulpe sur la flottation du zinc

Dans cette partie, une série d'essais de flottation est effectuée, en faisant varier la quantité du minerai dans le but de voir l'effet de la dilution sur la qualité du concentré de flottation. Le pH est fixé à 10 et le tableau V-13 résume les conditions opératoires de chaque expérience.

Tableau V-13 : Conditions opératoires des essais de flottation (effet de dilution)

Quantité du minerai en gr	CuSO ₄ (500 g/t) ml	Chaux (400 g/t) gr	Xanthate (200 g/t) ml	Huile de pin 60 g/t	Na ₂ CO ₃ (1 m/l) ml
257	12,85	1,028	5,14	1 goutte	40
300	15	1,2	6	1 goutte	43,5
360	18	1,44	7,2	1 goutte	48
450	22,5	1,8	9	1 goutte	72

La quantité de carbonate de sodium (Na₂ CO₃) nécessaire pour fixer le pH à 10, diffère d'un essai à un autre . Cela est dû à l'influence de la fluctuation de l'acidité du minerai et du collecteur qui varient.

Tableau V-14 : Résultats relatifs au paramètre quantité de minerai

Echantillon (Gr)	Zn	Zn	Pb	Pb
	Teneur (%)	Taux de Récupération (%)	Teneur (%)	Taux de Récupération (%)
257 minerai gangue concentré	6.642 1.914 12.565	61.758	0.793 0.278 1.000	61.023
300 minerai gangue concentré	7.327 2.402 17.686	70.865	0.743 0.248 1.000	38.484
360 minerai gangue concentré	0.789 2.362 16.651	71.615	0.813 0.255 1.241	44.544
450 minerai gangue concentré	6.941 1.885 18.738	73.567	0.732 0.212 1.317	49.004

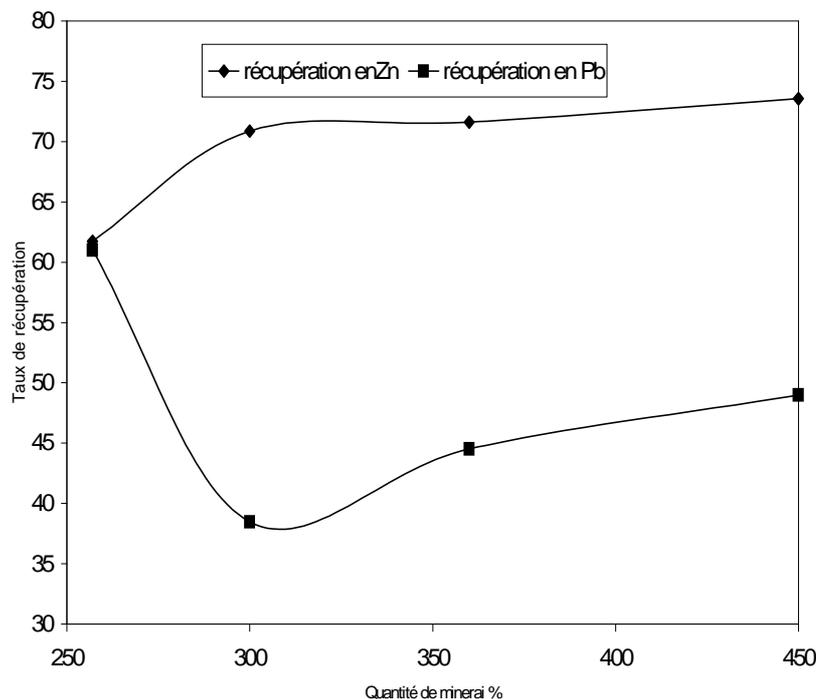


Figure V-12 : variation du taux de récupération de plomb et zinc en fonction de la quantité de minerai en gramme

Le taux de récupération (tableau V-14) traduit en même temps les deux paramètres, soit la quantité collectée en concentré et sa teneur. L'analyse de ces résultats montre que le taux de récupération du Zinc varie en fonction de la quantité du minerai (pente accentuée), puis se stabilise dépassant les 300 gr. Tandis que pour le Plomb, la courbe est descendante jusqu'à 300 gr du minerai puis elle remonte (figure V-12).

En conclusion, on retient que pour avoir le meilleur taux de récupération du Zinc, la quantité du minerai doit être égale à 300 gr. Cette quantité est en accord avec le rapport liquide/solide de la pulpe, qui rentre ainsi dans la gamme « rapport 1 à 5 » vu que le volume de la cellule est de 1,5 litres.

V.6 Essais de flottation sélectives de plomb et de zinc

Le schéma de flottation sélectif réalisé dans les conditions optimale de flottation de plomb et de zinc est présenté par la figure V-13

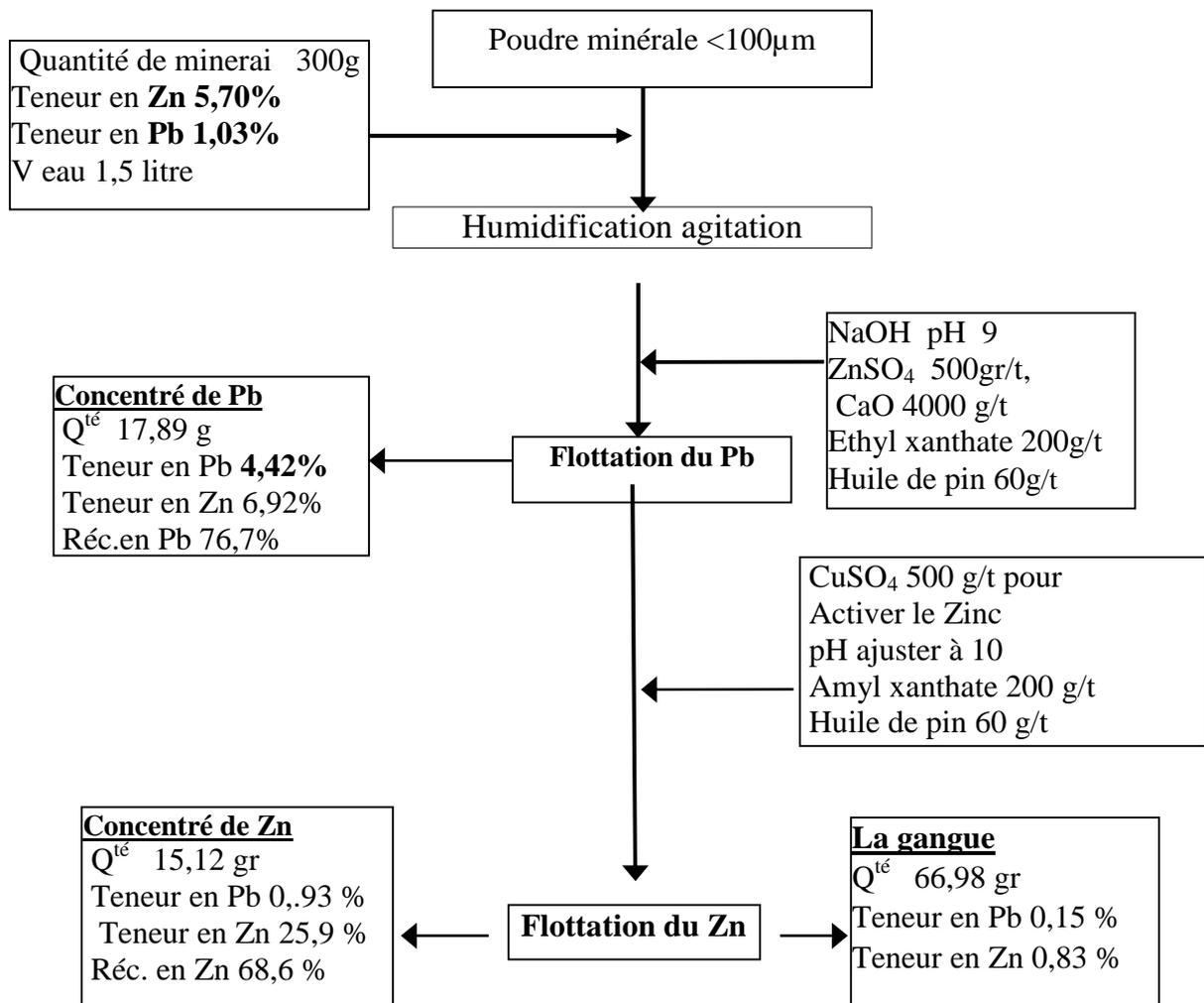


Figure V-13 : Protocole de flottation sélective Pb-Zn d'Amizour

Q^{te} : la Quantité ou la masse .

Réc : La récupération.

V : le volume

V.7 Essai d'épuration

L'opération d'épuration ou de lavage vient en aval de la flottation, elle consiste à faire subir au concentré déjà produit une autre flottation dans le but d'améliorer sa teneur , à ce stade il n'est plus nécessaire d'ajouter les réactifs.

Nous avons constitué l'échantillon à épurer à partir des concentrés obtenus à différents paramètres le tableau V-15 donne les spécifications des concentrés utilisés

Tableau V-15 : Constitution de l'échantillon à épure

Identification du concentré essai à	Poids en gr.	Teneur en Zn (qi %)	Coefficient d'apport $C_{ai} = \frac{m_i}{\sum m_i}$	Teneur partielle% $C_{ai} \cdot q_i$
10mn	32,43	25,4	0,099	2,51
CuSO ₄ 9 ml	38,1	19,2	0,116	2,23
CuSO ₄ 15 ml	30,58	29,8	0,093	2,77
CuSO ₄ 18 ml	29,59	17	0,09	1,53
PH = 8	35,01	25,5	0,0107	2,73
PH = 10	31,55	39,1	0,096	3,75
PH=11,6	46,84	26,5	0,143	3,79
Xanthate 6ml	43,2	29,16	0,0132	3,79
Xanthate 7,5 ml	40,35	30,27	0,123	3,85
	327,55	Moy = 26,88	$\sum = 1$	26,9

L'analyse par S A A de cet échantillon après mélange et homogénéisation, a donné une valeur de 28 %.

La pulpe d'épuration est obtenue à partir des concentrés déjà cités, du liquide ayant servi dans les essais de flottation ainsi que de l'ajout d'une goutte de l'huile de pin.

Le dosage du fer et du plomb dans le concentré épuré a donné respectivement des teneurs de 6,76 % et 2,98 % (figure V-14). Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau V-16 suivant :

Tableau V-16 : Résultats de l'essai d'épuration.

désignation	Masse en g	Masse en %	Teneur Zn en %
Concentré avant épuration	261,5	100	28,24
Concentré épuré	84,3	32,23	46,1

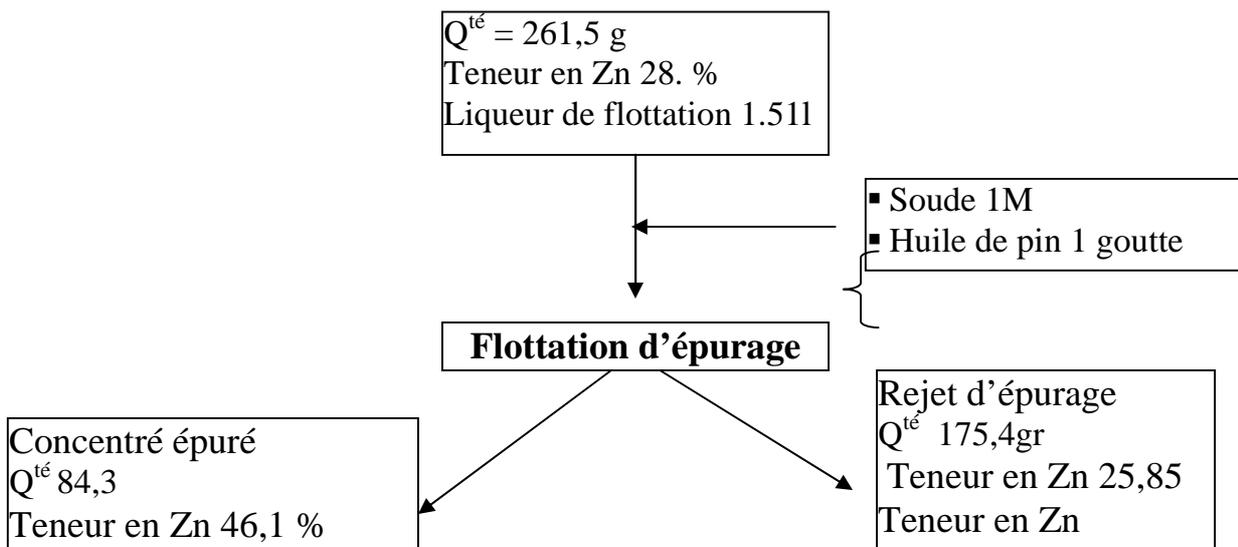


Figure V-14 : Schéma Représentatif de l'essai d'épuration

V.8 Conclusion

Cette étude expérimentale nous a permis de conclure que :

* le temps nécessaire de flottation de la galène ainsi que la blende est de 20 mn. La teneur en zinc est de 25 % et le taux de récupération de 72 % dans le concentré de zinc. la teneur en plomb est de 4 % dans le concentré de plomb.

- L'ajout d'une solution 6 ml (200 g/t) du collecteur permet d'obtenir une quantité maximale de plomb et de zinc. Respectivement 4,14% en plomb dans le concentré de plomb et 29 % en zinc dans le concentré de zinc.
- Le pH idéal de flottation de la galène est 9 et celui de flottation de la blende est de 10.
- la teneur en zinc est maximale quand la blende est activé par le cuivre à 500 g/t.
- A pH égale à 10 ajusté par la solution de 1M de soude donne de meilleurs rendements comparés à pH ajusté par la solution de 1L de carbonates de sodium.
- Les essais de flottation sélectives effectués sur le minerai a montré la possibilité d'obtention des deux concentrés à des teneurs appréciables.
- L'essai d'épuration a donné un résultat prometteur en concentré de zinc et cela en effectuant un seul essai de lavage. Ce qui donne la possibilité de produire un concentré qui répond aux exigences du marché en effectuant deux ou trois lavage. Par ailleurs, le concentré de plomb peut atteindre des teneurs de 20 % après plusieurs lavages.

V.9 Caractérisation des concentrés de galène et de sphalérite

V.9.1 Analyse minéralogique et analyse semi quantitative par microscopie électronique à balayage couplée à l'EDX

Le spectre de diffraction X relatif au concentré obtenu à pH = 10 (figure V-15) confirme les résultats d'analyse chimique. En effet, on notera la présence d'un pic principal très intense de réflexion attribué à la blende, avec cependant l'apparition des autres pics de réflexion relatifs à la pyrite d'intensités plus faibles [45].

Par ailleurs, les spectres de diffraction X correspondants aux concentrés obtenus à pH 8, 10 et 11,6 montrent essentiellement des pics très intenses de sphalérite, plus particulièrement pour le concentré obtenu à pH = 10. Le pic de réflexion de la galène (situés à $29,5^\circ$) est très faible masqué par celui de la calcite. Par contre, les pics relatifs à la pyrite sont relativement importants. On constate également la présence du quartz et de la kaolinite dans le concentré obtenu à pH=11,6 (figure V-16).

L'analyse semi quantitative réalisée par EDXRS effectuée sur le concentré à pH = 10 (figure V-17) donne un rapport moyen de l'ordre $Zn/Fe = 1.60$, confirmant ainsi les données de l'analyse par diffraction X..

Les spectre de diffraction X relatifs au concentré de blende obtenus respectivement par ajout de 3ml et 6 ml de collecteur sont représenté par les figures V- 18 et V-19 ces figures nous renseignent sur la présence des pics très intenses de la blende mais aussi sur la présence de la galène avec des pic faibles et la présence de pyrite.

La réalisation d'un essai d'épuration sur les concentrés obtenus à différents pH, consiste à déprimer d'abord la pyrite par utilisation de la précédente solution obtenue lors du premier essai de flottation, par ajout de la chaux (1,2g /300g de minerai). Ce qui nous permet d'obtenir un concentré renfermant très peu de pyrite et de galène, mais avec un enrichissement très important en Zn, démontré par le spectre de diffraction X (figure V-20). L'analyse semi quantitative par EDXRS nous donne une teneur en zinc de 47 % confirmé par spectrométrie d'absorption atomique.

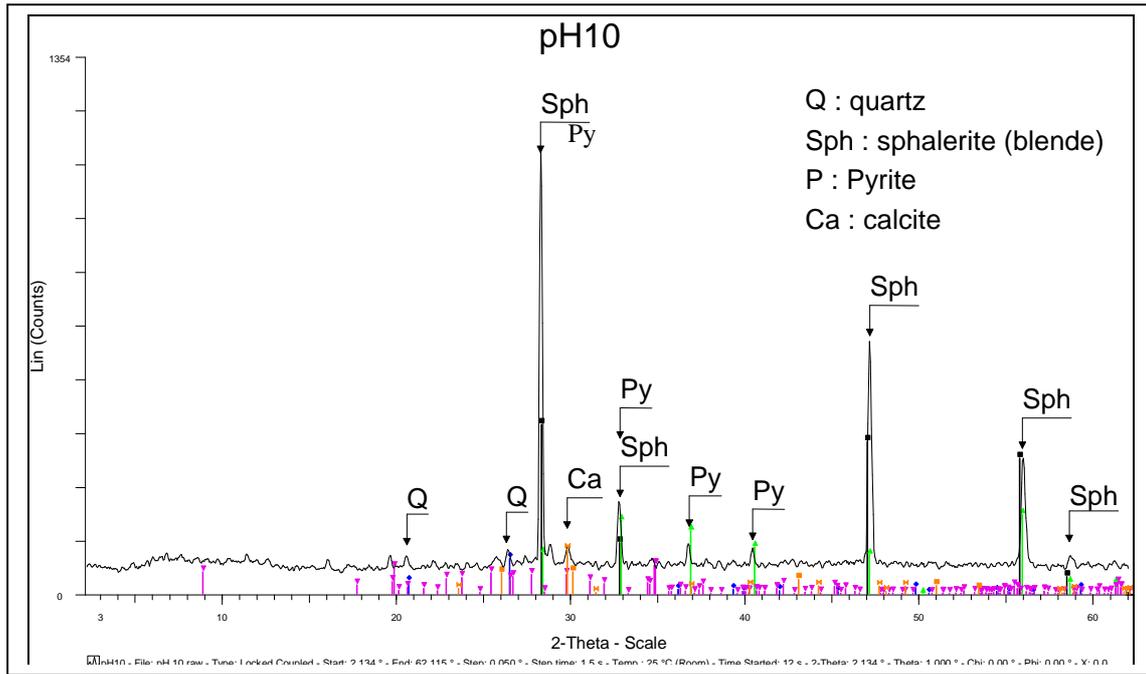


Figure V-15: spectre de diffraction X du concentré de blende obtenu à pH =10.

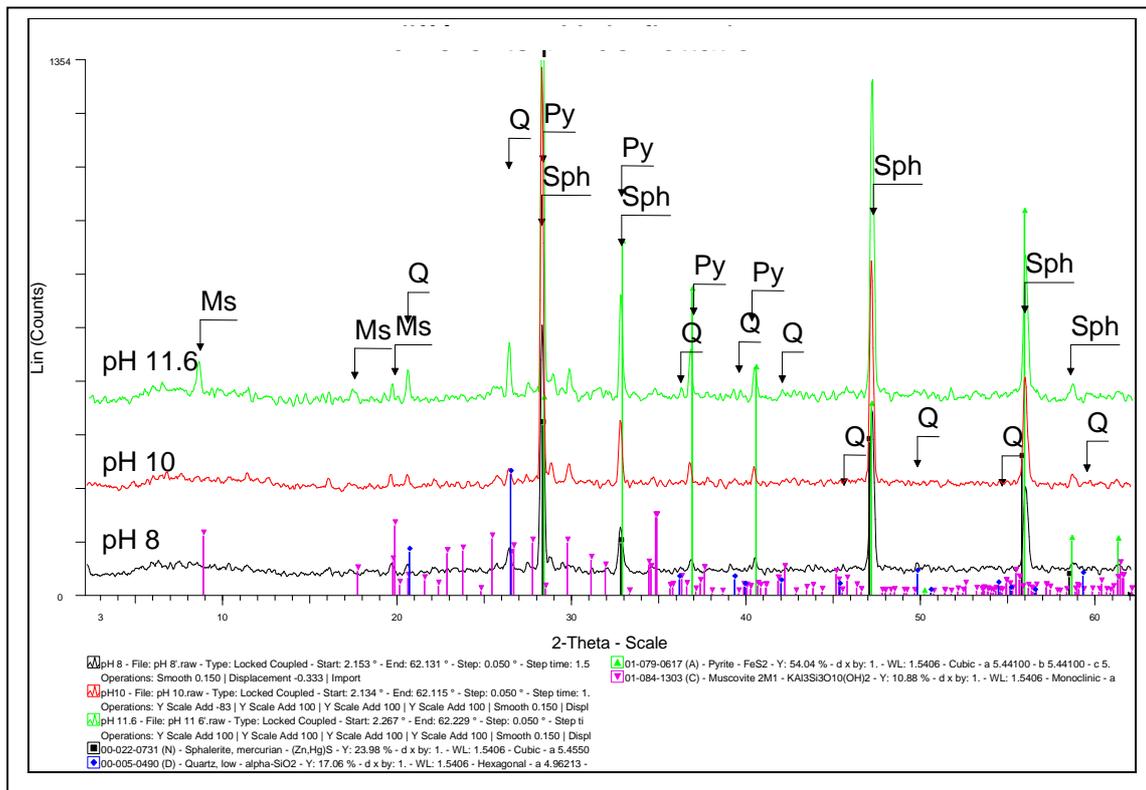


Figure V-16 : Spectres de diffraction X des concentrés obtenus à pH=8, 10 et 11,6.

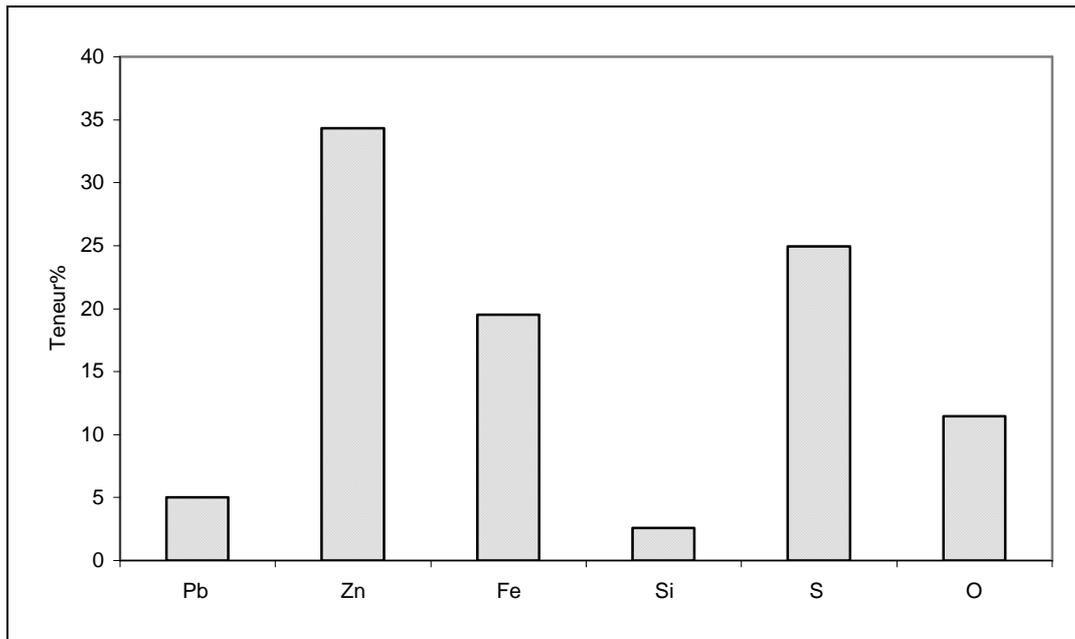


Figure V-17 : Teneurs des éléments de la poudre minérale du concentré à pH =10 déterminées par la micro analyse EDS.

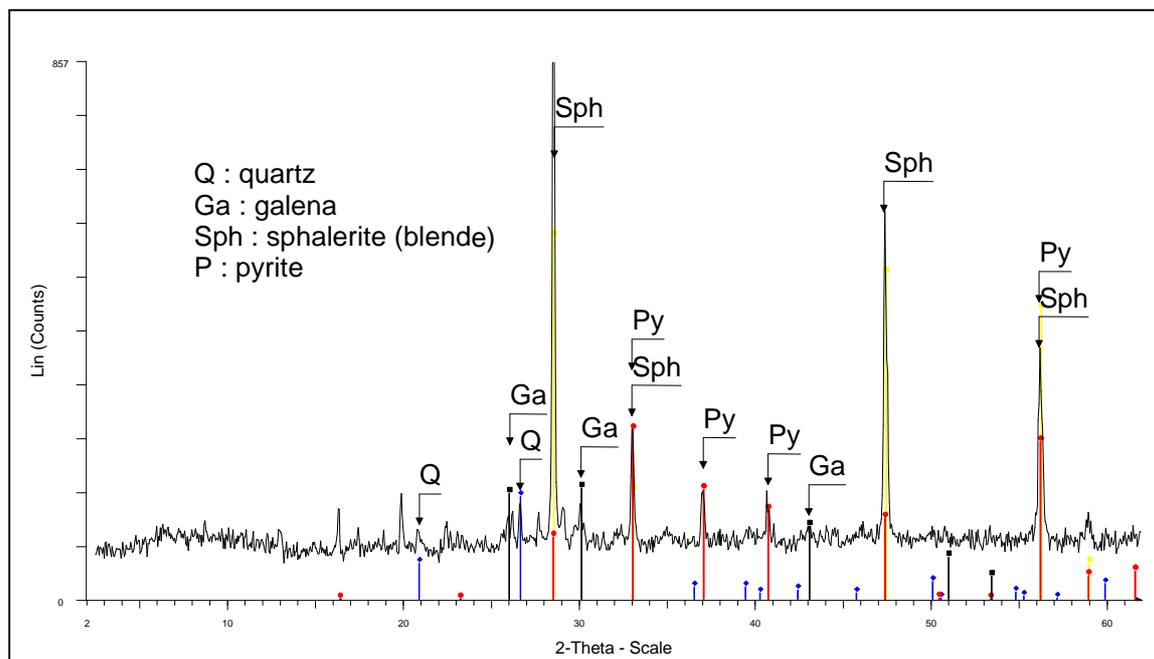


Figure V-18 : concentré de flottation obtenu par ajout de 3 ml d'iso butyle xanthate de potassium.

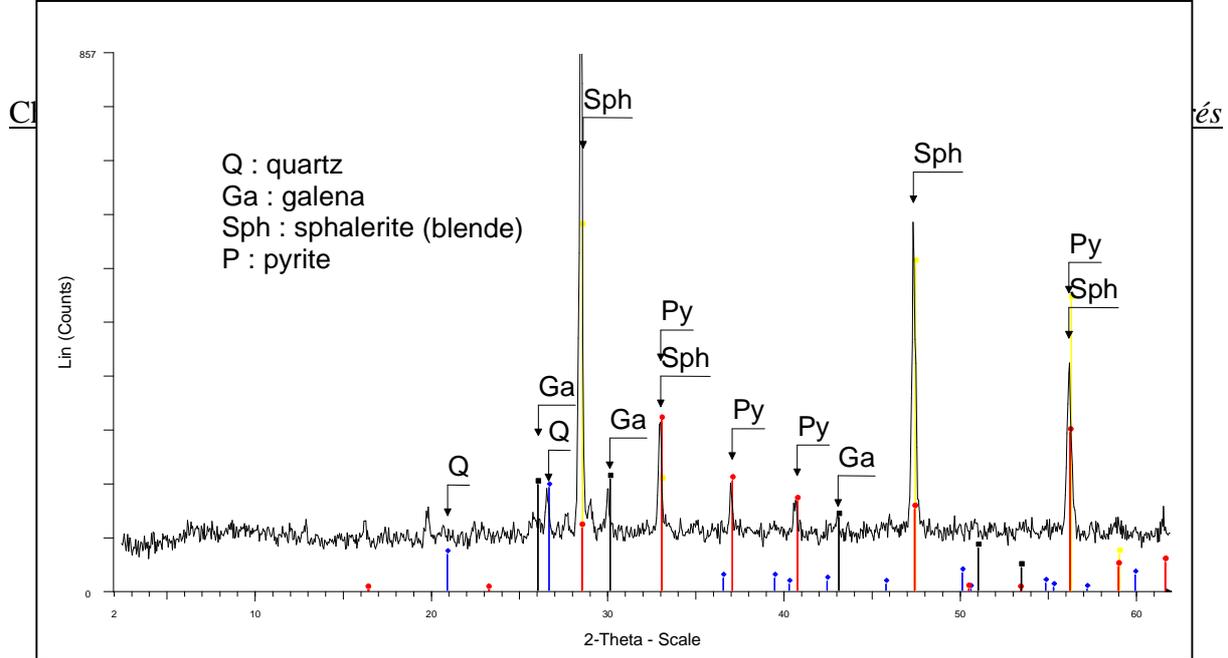


Figure V-19: concentré de flottation obtenu par ajout de 6 ml d'isobutyle xanthate de potassium

L'analyse des diffractogrammes relatifs aux concentrés obtenus avec 3 ml (100 g/ tonne) et 6 ml (200 g/ tonne) d'isobutyle xanthate de potassium montre que le spectre obtenu à la valeur optimale renferme très peu de matière non valorisable.

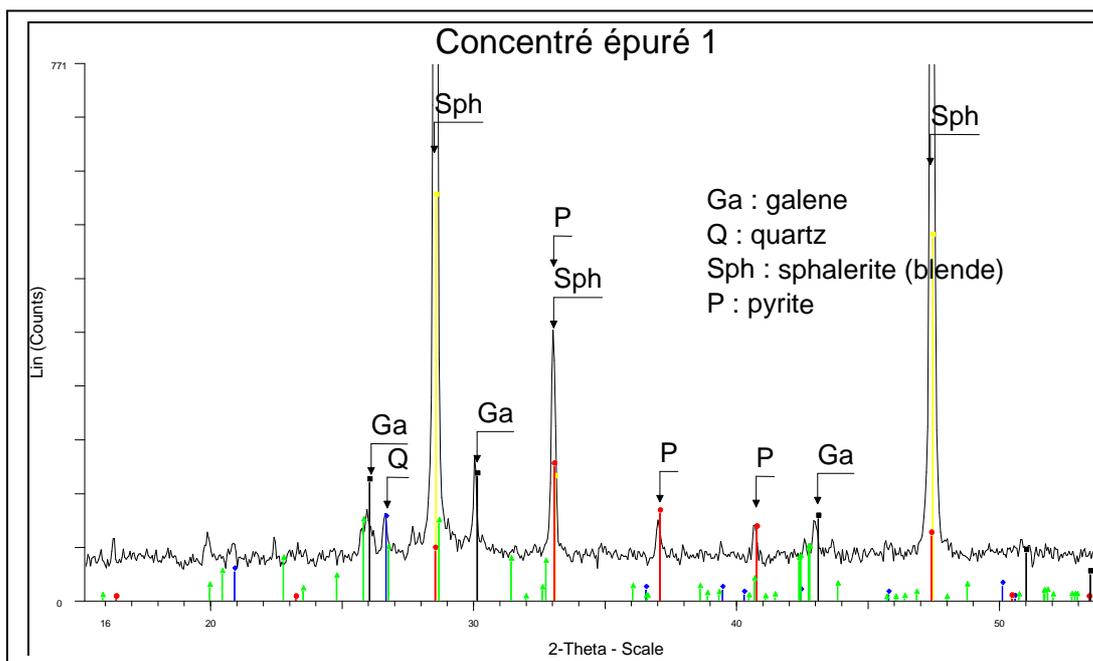


Figure V-20 : Spectre de diffraction X du concentré épuré.

L'analyse semi quantitative par spectrométrie de rayon X par dispersion d'énergie des concentrés à pH =8, 10 et 11,6 sont regroupés respectivement dans les tableaux V-17, V-18 et V-19. Les observations au microscope électronique à balayage et les éléments contenus dans la poudre minérale des concentrés précédents sont représentés par les micrographies et les spectres V-1, V-2 et V-3.

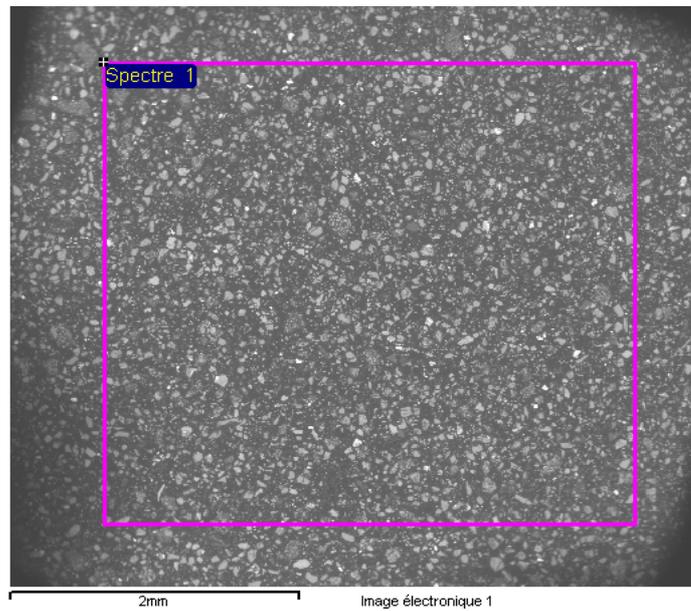
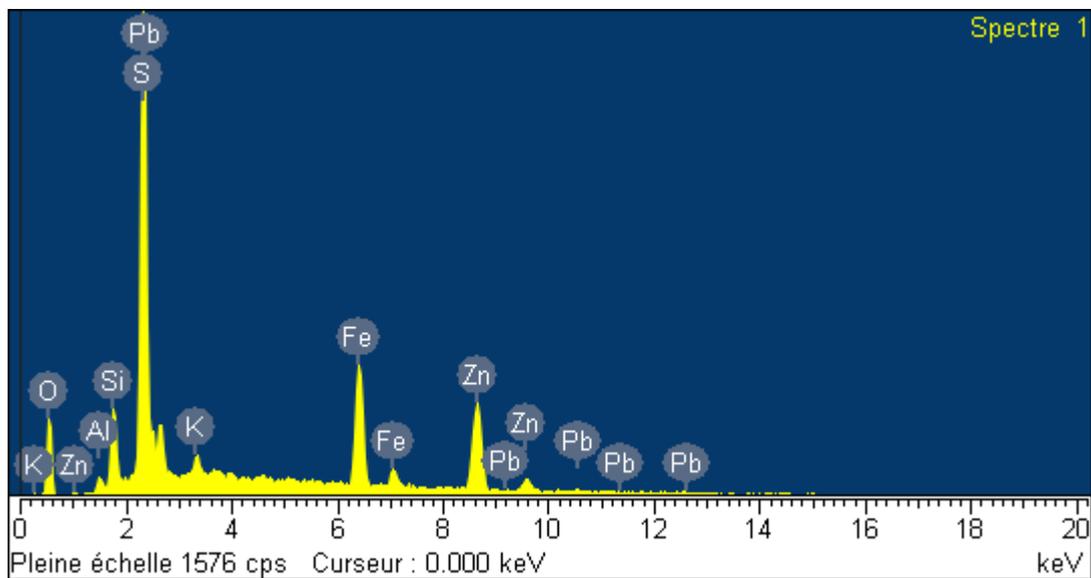


Photo V-1: micrographie du concentré de blende à pH= 8 par le microscope électronique à balayage.



Spectre V-1: Spectre EDX des éléments contenus dans la poudre minérale du concentré à pH = 8

Tableau V-17 : Teneurs des éléments contenus dans la poudre minérale du concentré de flottation à pH = 8.

Elément	% (Massique)	% (Atomique)
O	13.68	32.34
Al	0.87	1.22
Si	3.94	5.30
S	23.21	27.38
K	1.04	1.00
Fe	19.10	12.94
Zn	32.47	18.79
Pb	5.68	1.04
Totaux	100.00	

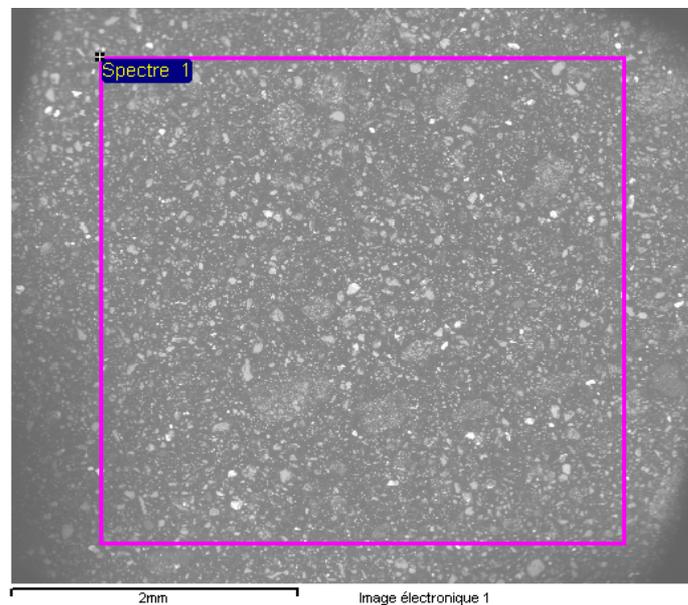
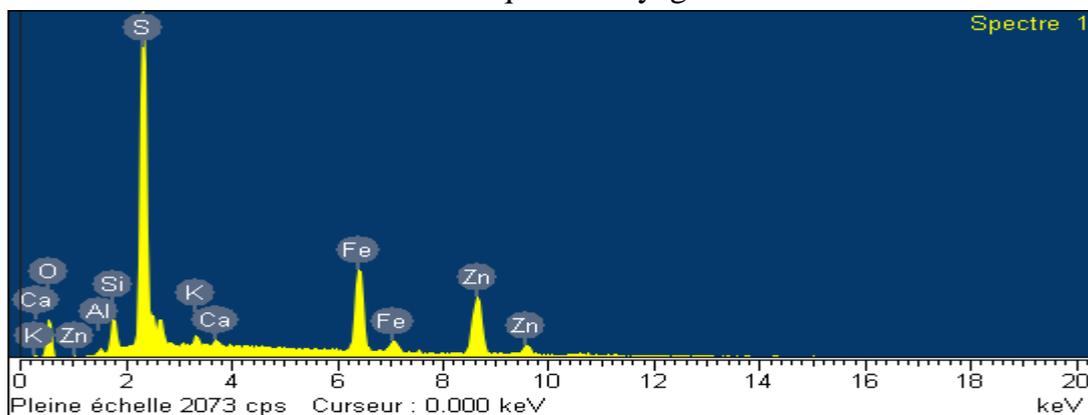


Photo V-2 : micrographie du concentré de blende à pH= 10 par microscope électronique à balayage.



Spectre V-2 : Spectre EDX des éléments contenus dans la poudre minérale du concentré à pH = 10

Tableau V-18 : Teneurs des éléments contenus dans la poudre minérale du concentré de flottation à pH = 10.

Elément	% (Massique)	% (Atomique)
O	11.42	27.00
Al	0.44	0.61
Si	2.67	3.59
S	27.71	32.70
K	0.85	0.83
Ca	0.59	0.56
Fe	21.20	14.37
Zn	35.12	20.33
Totaux	100.00	

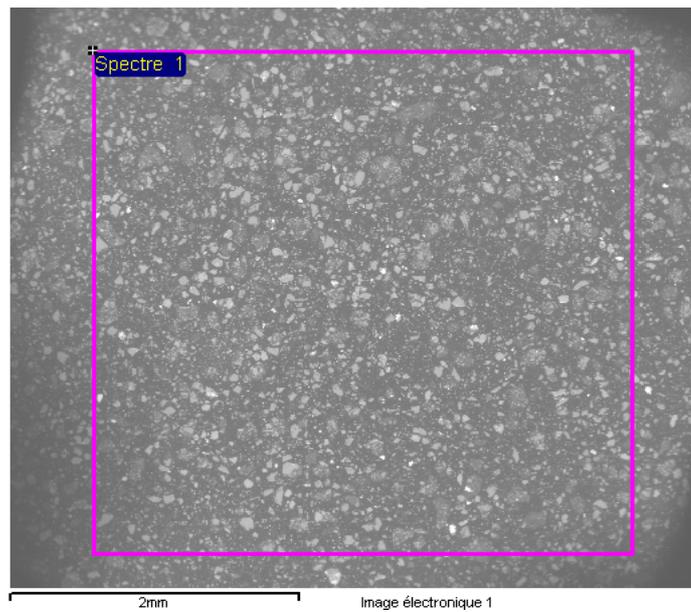
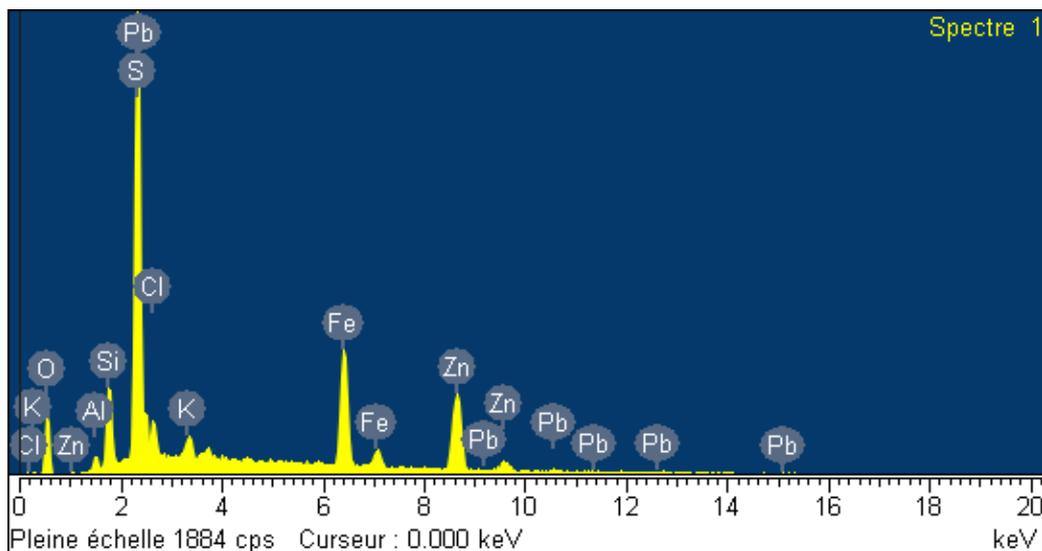


Photo V-3: micrographie du concentré de blende pH= 11,6 au microscope électronique à balayage.



Spectre V-3 : Spectre EDX des éléments contenus dans la poudre minérale du concentré à pH = 11,6

Tableau V-19 : Teneurs des éléments contenus dans la poudre minérale du concentré de flottation à pH = 11,6.

Elément	% (Massique)	% (Atomique)
O	12.02	28.80
Al	0.91	1.29
Si	4.36	5.95
S	22.92	27.41
Cl	2.56	2.77
K	1.56	1.53
Fe	19.12	13.13
Zn	30.81	18.07
Pb	5.75	1.06
Totaux	100.00	

L'analyse semi quantitative du concentré épuré a été réalisé par la même méthode. La micrographie de la poudre minérale et la composition chimique en éléments sont donné par la photo V-4 et le tableau V-20.

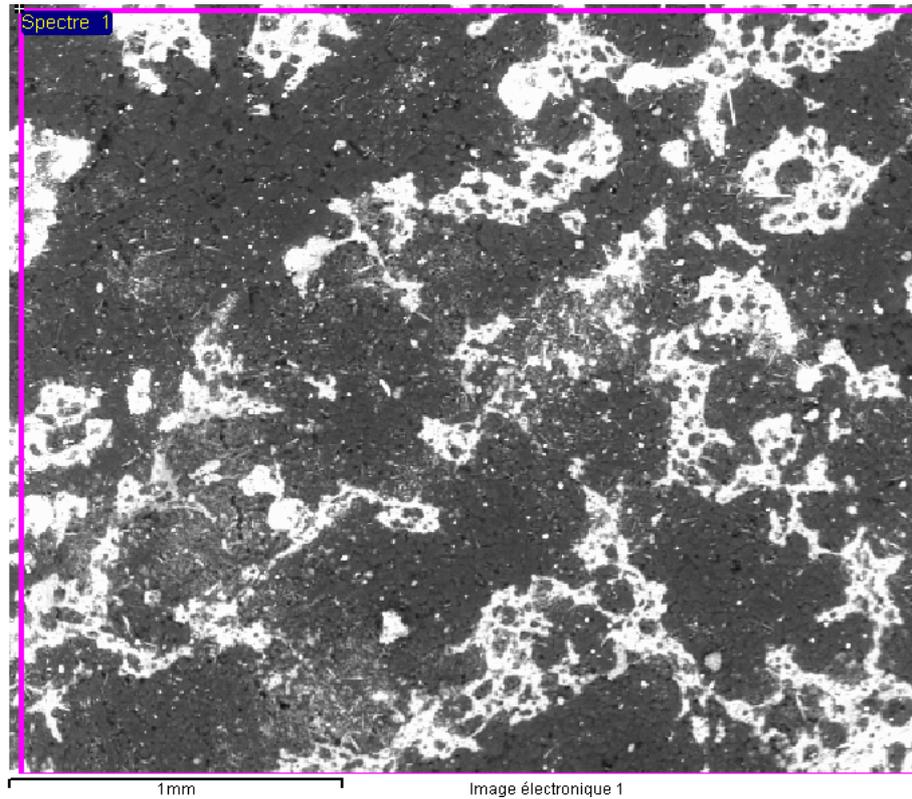


Photo V-4: micrographie du concentré épuré prise au MEB.

Tableau V-20 : Teneurs des éléments contenus dans la poudre minérale du concentré de flottation épuré.

Elément	% (Massique)	% (Atomique)
C	2.76	6.35
O	29.70	54.66
Si	2.35	2.31
S	22.19	19.09
Mn	1.30	0.65
Fe	2.62	1.29
Zn	40.08	15.65
Totaux	100.00	

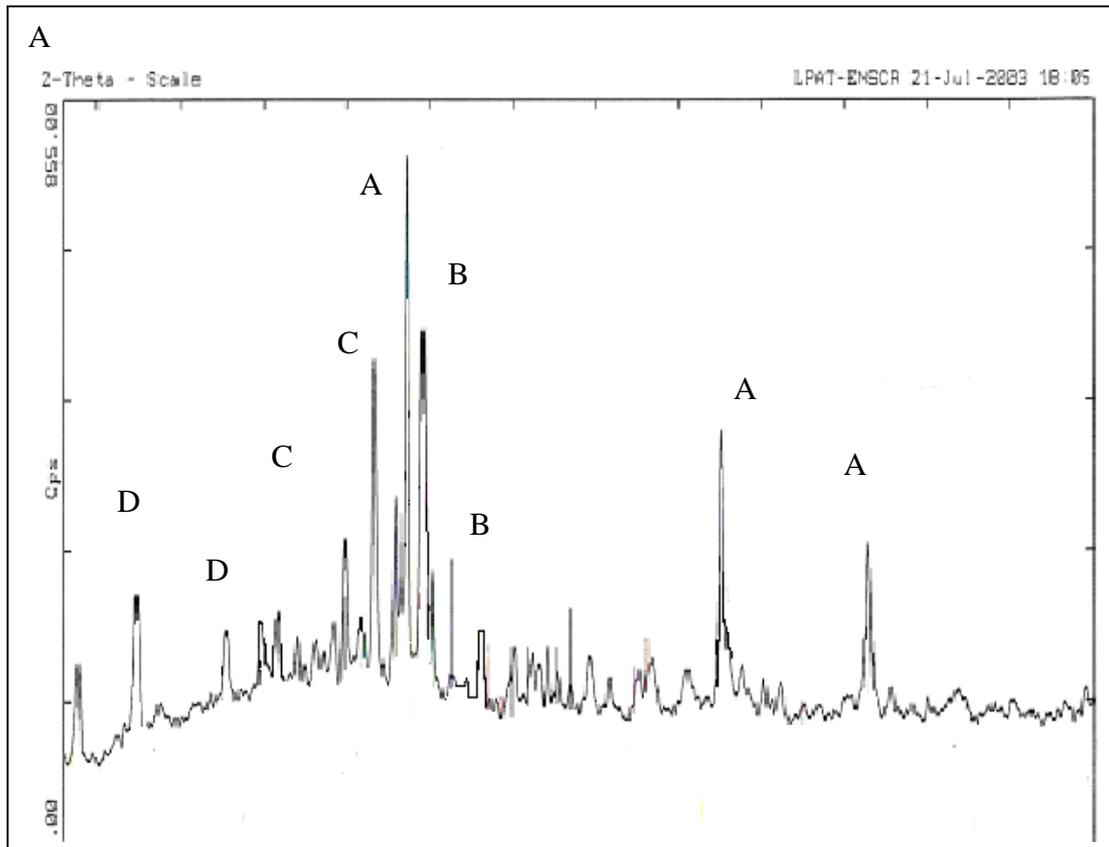


Figure V-21 : Spectre de diffraction X du concentré de galène obtenu à pH = 9

Le spectre des rayons X relatif à la poudre minérale du concentré de galène (figure V-21) a montré les différents pics parmi lesquels nous avons identifié le pic de réflexion de la sphalérite (pic A), de la pyrite (pic B), un pic moyen relatif à la galène (pic C) et les pics relatifs à la kaolinite (pic D). Ce résultat (figure V-21) montre que les minéraux de gangue sont relativement importants dans le concentré. Des essais de lavage sont nécessaires afin de produire des concentrés répondants aux exigences de l'industrie des métaux purs.

V.9.2 Analyse thermogravimétrique

Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées à l'aide d'un appareil de Marque SETERAM sur les concentrés à pH=10 et à pH = 11,6 (figure V-22) et sur le concentré épuré (figure V-23). A pH = 10, il existe une perte de masse de 8 % dans l'intervalle de température 426- 541°C attribuée à l'oxydation de la pyrite [52] et une perte de masse de 10 % entre 586 – 731°C attribuée à l'oxydation de la blende.

A pH = 11,6, deux pertes de masse ont été remarquées, la première est de 7,5 % entre 411- 541°C et la deuxième est de 8 % entre 576 – 721°C.

Le thermogramme du concentré épuré révèle une perte de masse de 2 % dans l'intervalle de température 449 – 504 °C (oxydation de la pyrite résiduelle) et une perte de masse de 13 % entre 630 – 731°C attribuée à l'oxydation de la blende.

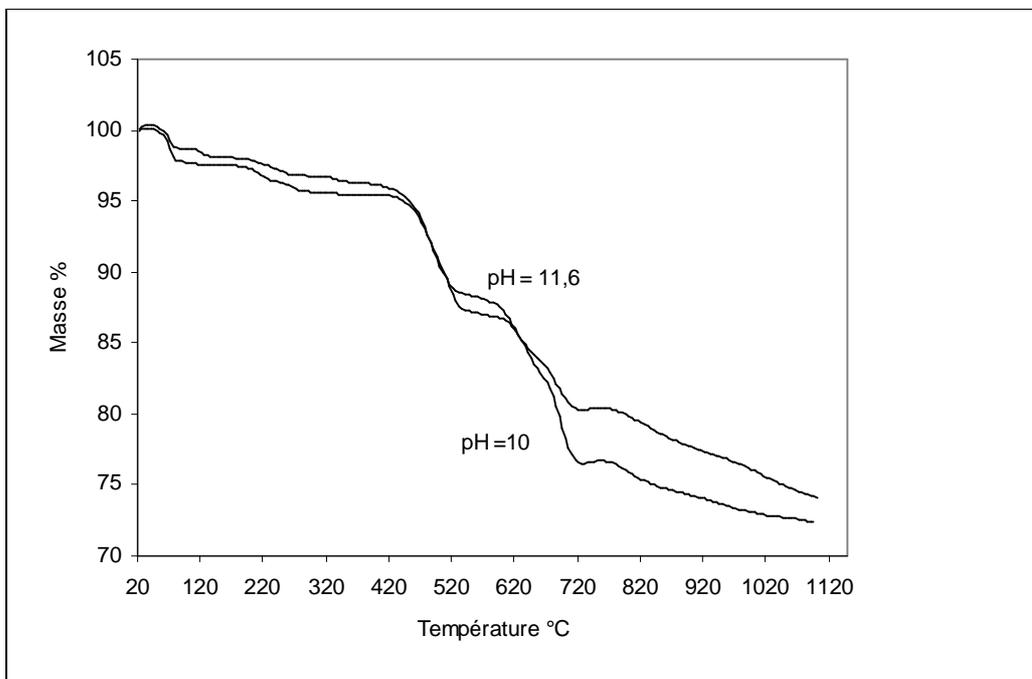


Figure V-22 Thermogramme ATG des concentrés de sphalérite à pH= 10 et à pH = 11,6.

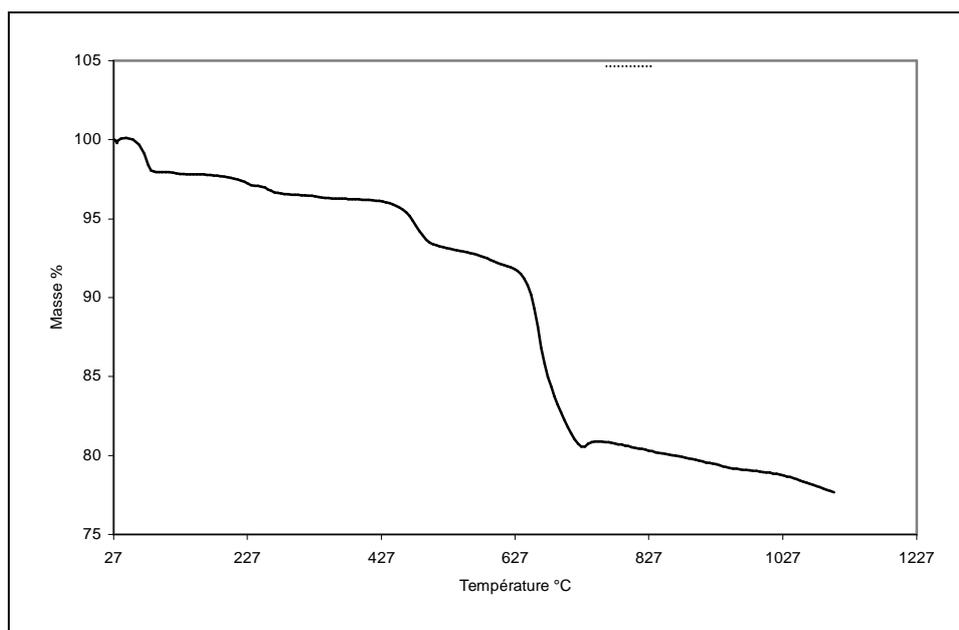


Figure V-23: Thermogramme ATG du concentré de blende épuré.

V.9.3 Analyse qualitative et semi quantitative par FX :

L'analyse qualitative de la poudre minérale du concentré de zinc et de plomb par fluorescence X a mis en évidence la majorité des éléments contenus dans la poudre minérale (figures V-24 et V-25).

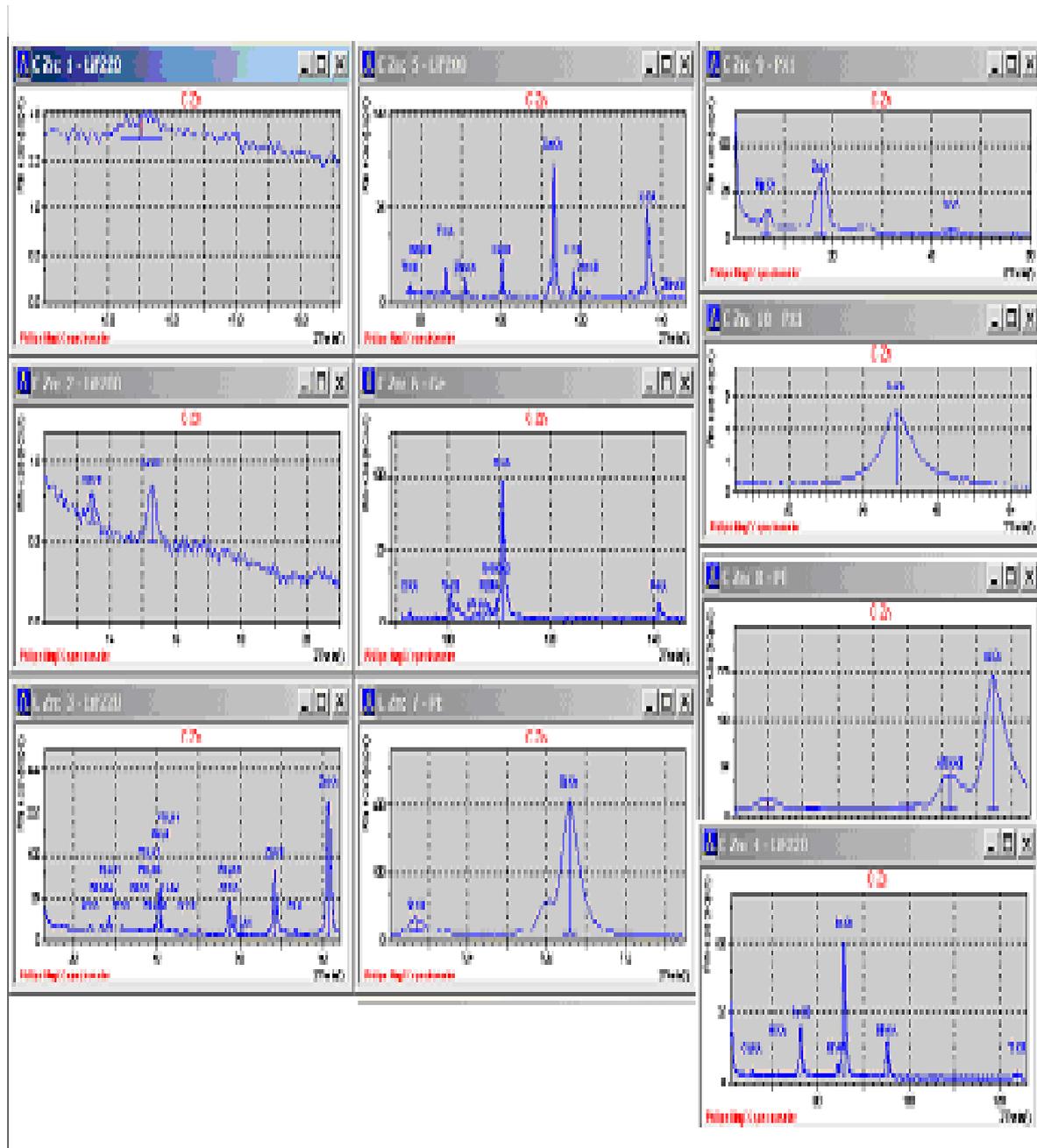


Figure V-24 :Spectres de fluorescence X du concentré de zinc obtenu par flottation.

La composition chimique du concentré de blende ainsi que celui de galène est donnée respectivement par les tableaux V-21 et V-22

Tableau V-21 : Composition chimique du concentré de sphalérite (FX) .

Analyse	Formule du composé	Concentration en (%) d'oxyde
Mg	MgO	1,214
Al	Al ₂ O ₃	15,121
Si	SiO ₂	10,140
S	SO ₃	18,746
K	K ₂ O	2,007
Ca	CaO	5,578
Ti	TiO ₂	0,262
Mn	MnO	0,874
Fe	Fe ₂ O ₃	15,314
Cu	CuO	0,100
Cd	CdO	0,053
Zn	ZnO	25,629
Pb	PbO	0,956

Tableau V-22 : Composition chimique du concentré de Pb

Analyse	Formule du composé	Concentration en (%)d'oxyde
Na	Na ₂ O	0,657
Mg	MgO	0,285
Al	Al ₂ O ₃	14,459
Si	SiO ₂	20,273
P	P ₂ O ₅	0,307
S	SO ₃	1,351
K	K ₂ O	2,730
Ca	CaO	3,072
Ti	TiO ₂	0,285
Mn	MnO	0,884
Fe	Fe ₂ O ₃	20,950
Zn	ZnO	7,450
Pb	PbO	4,05

Ces résultats montrent que malgré la dépression de la pyrite par la chaux et la sphalérite par le sulfate de zinc, le concentré de plomb contient une quantité assez importante de Fe₂O₃ (20 % environ) et de ZnO (7,5 % environ). La sphalérite est probablement activée par la galène qui s'est transformée en oxyde de plomb [50].

Le concentré de zinc contient également une quantité moins importante qu'on peut éliminer par hydrométallurgie.

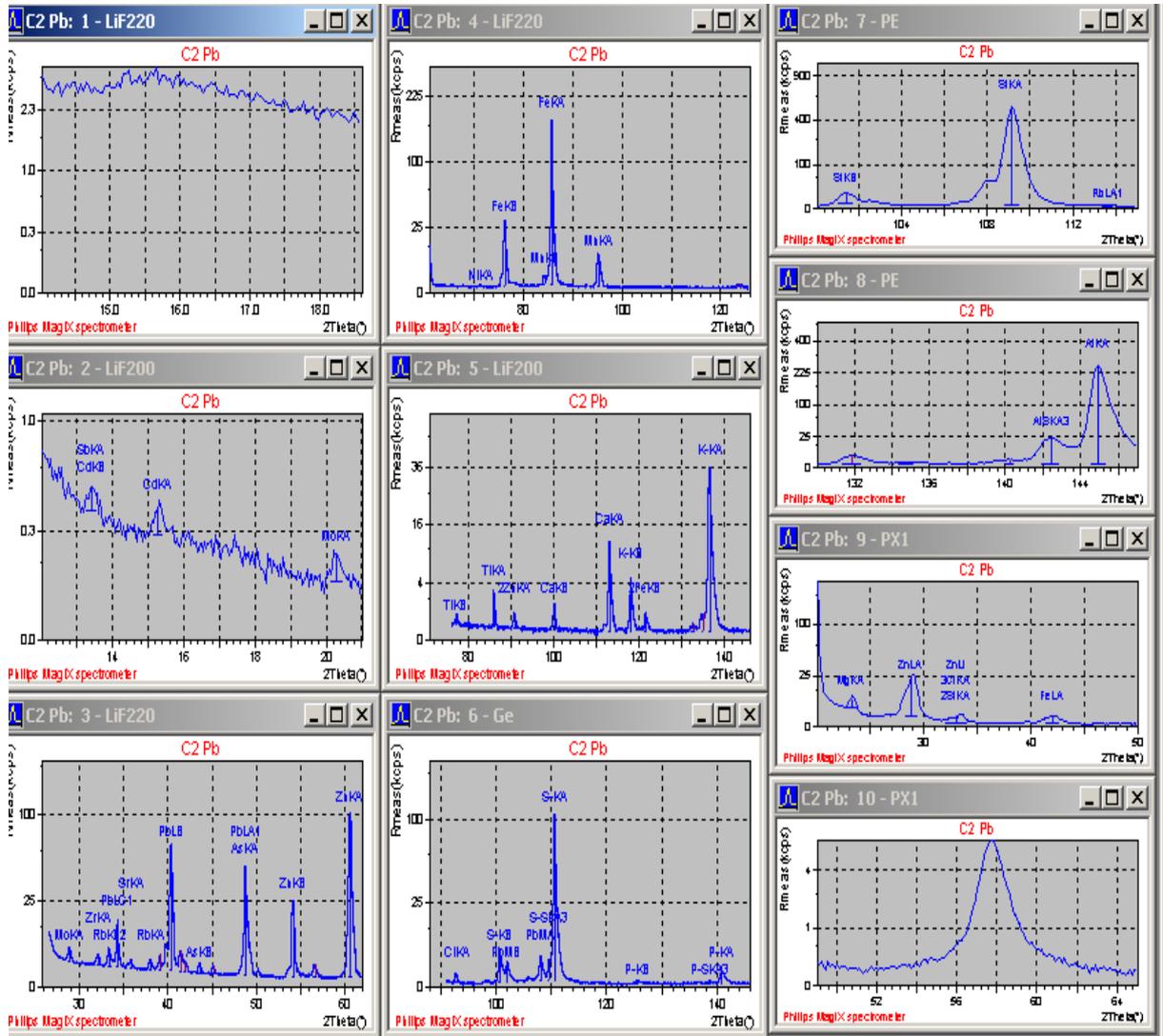


Figure V-25 : spectres de fluorescence X du concentré de galène.

V .8.3 L’analyse granulométrique par diffraction laser

L’analyse du concentré de zinc (Tableau V-23,figure V-26), a révélé trois principales populations : une importante population représentée en moyenne par la granulométrie 6.468 μm , une population en quantité non négligeable, apparaît dans le domaine 15 à 30 μm et une population très fine en faible quantité centrée sur 0,7 à 1,5 μm .

Par ailleurs, la surface spécifique des particules obtenue par diffraction laser est de 3323 cm^2/g .

Tableau V-23 : analyse granulométrique par diffraction laser.

%<	10	25	50	75	90
Taille μm	1,546	3,213	6,468	13,36	24,07

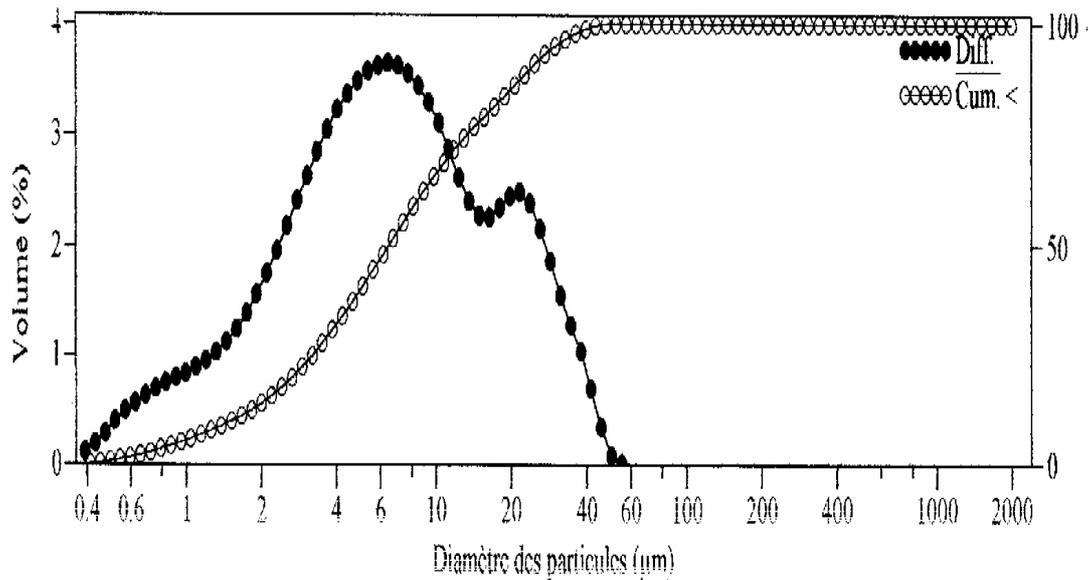


Figure V-26 : Analyse granulométrique par diffraction laser du concentré de zinc.

Les résultats obtenus nous mènent à proposer un protocole expérimental pour le traitement par flottation du le minerai Pb/Zn d'Amizour qui est représenté par le schéma V-1

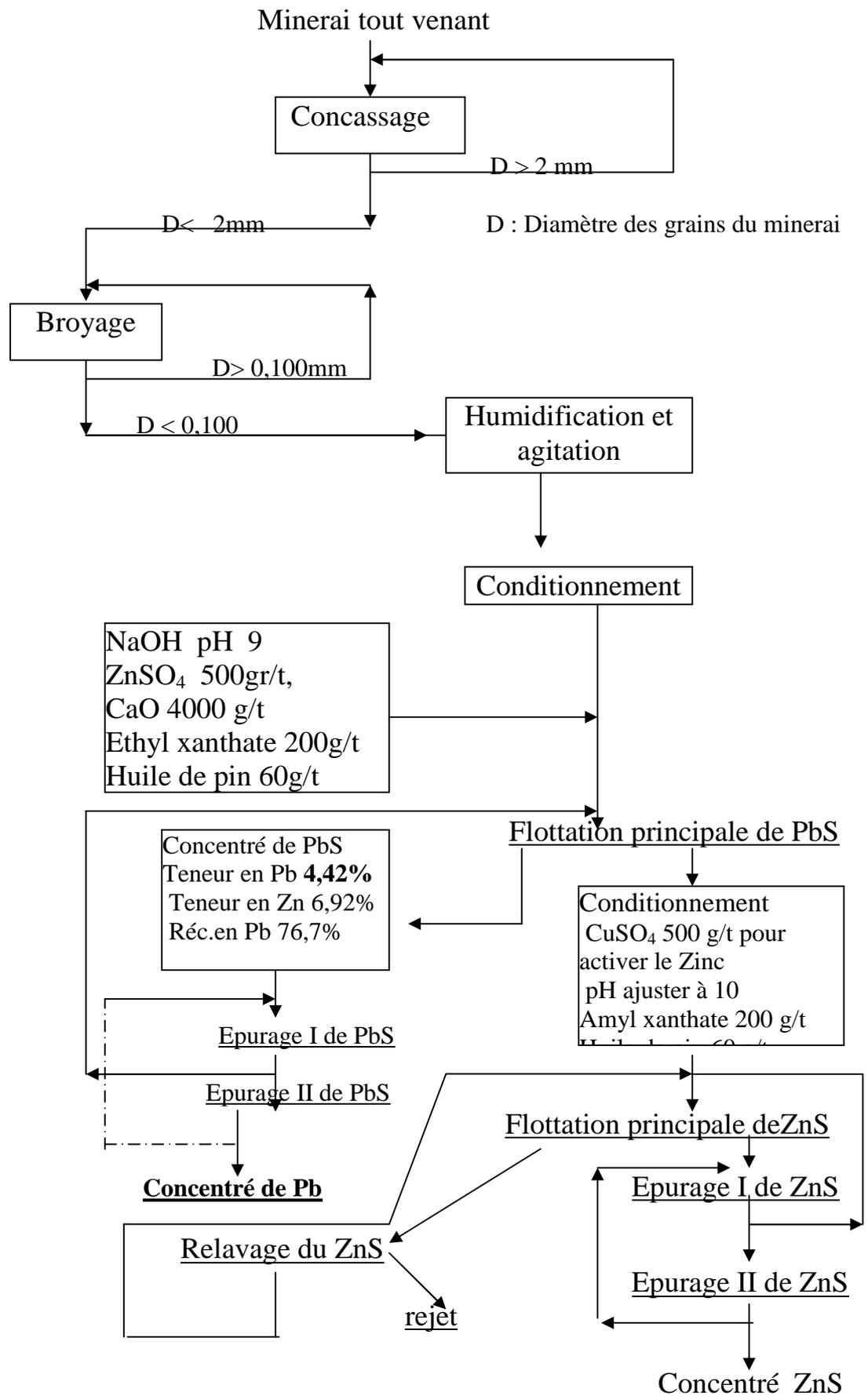


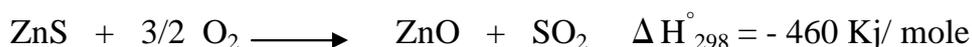
Schéma 2 : Protocole expérimentale de traitement et d'enrichissement du minerai plombozincifère du gisement d'Amizour

ETUDE ELECTROCHIMIQUE

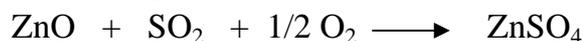
La calcination permet la désulfuration des différents sulfures présents dans le minerai, la transformation des carbonates, la déshydratation des silicates hydratés et une destruction totale de la matière organique qui en présence d'oxygène, conduit à sa volatilisation sous forme de dioxyde de carbone.

VI.1 Grillage et perte au feu

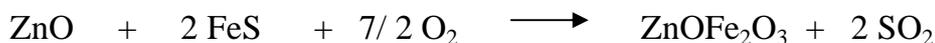
Le grillage est réalisé par chauffage entre 900- 1000 °C en présence d'air, selon la réaction :



Des réactions parasites sont susceptibles de se produire et conduire principalement à la formation de sulfate selon des réactions qui ont lieu entre 500-600 °C, le sulfate formé étant décomposé vers 900°C [53,54].



Lorsque le concentré est riche en fer, ce qui est souvent le cas, il se forme des ferrites, oxydes mixtes de zinc et de fer, selon la réaction :



Ces ferrites sont insolubles dans l'acide sulfurique dilué utilisé lors des opérations hydrométallurgiques et leur présence a longtemps été un obstacle à ces opérations.

Le dioxyde de soufre formé est récupéré puis transformé en acide sulfurique (2 t de H₂SO₄/t de Zn)

Les producteurs de zinc, ainsi que ceux de plomb, sont également producteurs d'acide sulfurique ; le minerai de zinc après grillage est appelé calcine.

Si la réduction est effectuée par hydrométallurgie, la finesse initiale du concentré est préservée afin de faciliter l'attaque acide. Il est nécessaire d'opérer plutôt à basse température (900-950°C) pour éviter tout frittage de la calcine.

VI.2 Hydrométallurgie

Elle se déroule en 4 étapes :

VI.2.1 Lixiviation

La calcine est attaquée par une solution diluée d'acide sulfurique (180 à 190 g/l). Cette solution est récupérée à la fin de l'électrolyse, pour être recyclée en amont des opérations hydro métallurgiques. Elle contient également de 30 à 50 g/l d'ions Zn²⁺ qui

n'ont pas été récupérés totalement par électrolyse et qui sont ainsi recyclés. La dissolution est effectuée entre 55 et 65°C[55].

La chaleur étant apportée par la dissolution des oxydes, l'oxyde de zinc passe en solution selon la réaction :



sauf l'oxyde de plomb qui donne du sulfate de plomb très peu soluble, les métaux précieux, argent et or, restent insolubles ainsi que la gangue.

La dissolution de ZnO et les autres oxydes métalliques présents dans la calcine passent également en solution, se traduit par une consommation d'acide et donc par une augmentation de PH. Cette dissolution dure de 1 à 4 heures et de 75 à 90 % du zinc passe en solution. Le zinc qui reste insoluble est celui qui lors du grillage, a formé, avec l'oxyde ferrique, des ferrites. Ce zinc est récupéré par une opération complémentaire.

VI.2.2 Elimination des ions ferriques

Lors de la lixiviation, appelée lixiviation neutre, le milieu est rendu oxydant par injection d'air ou d'oxygène ou par ajout du dioxyde de manganèse ou de permanganate de potassium afin d'oxyder les ions Fe^{2+} , éventuellement présents, en ions Fe^{3+} . A ce stade, tous les ions Fe^{3+} ne sont pas dissous, une partie est incluse dans les ferrites insolubles, la solution passe de façon continue, de cuves en cuves, le pH de la solution augmentant progressivement, par ajout de calcine, pour atteindre le pH = 5 dans la dernière cuve. A ce pH, l'hydroxyde ferrique est précipité. Une décantation permet de séparer la solution des résidus insolubles.

Le résidu solide, peut contenir une part importante du zinc initialement présent dans le minerai. Si le minerai de départ est riche en fer, il est nécessaire de récupérer ce zinc en attaquant ce résidu, à chaud, vers 90-95°C, par la solution d'acide sulfurique provenant de l'électrolyse.

Dans ces conditions, la ferrite dissoute et les ions contenus, Fe^{3+} et Zn^{2+} , passent en solution. Cette opération est appelée lixiviation acide.

L'élimination des ions Fe^{3+} de la solution se fait par élévation de pH, ainsi l'hydroxyde ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$ précipite à pH= 5. Mais ce dernier est difficile à filtrer, pour cela un procédé à la jarosite est employé.

. Les jarosites forment une famille de composés de formule.



Pour former une jarosite et éliminer les ions Fe^{3+} contenus dans la solution, des sulfates d'ammonium sont ajoutés à chaud vers 90°C à $\text{pH} = 5$ (l'augmentation du pH étant obtenue par ajout de calcine). La jarosite précipite sous forme d'un solide facilement filtrable selon les réactions suivante :



La solution issue de la lixiviation acide réintègre le circuit de traitement, en amont de la «lixiviation neutre » en même temps que les ions ferriques, les éléments suivants sont éliminés par précipitation : Al, Ga, In, Sb, Sn, As et Ge. Les quantités de jarosite formées sont très importantes, par exemple, 49000 t/an pour une production annuelle de 100 000 t de Zn, de façon générale, la jarosite n'est pas valorisée. Elle présente un caractère polluant (particulièrement du à la présence d'arsenic) et doit être stockée dans des lagunes étanches.

VI.2.3 Purification de la solution

Après lixiviation, on trouve dans la solution Zn^{2+} et les ions, Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} . L'élimination de la plupart des ions gênants est effectuée par réduction à l'aide de poudre de zinc. L'emploi de zinc permet d'éviter l'introduction d'ions étrangers. Les ions Mn^{2+} non réduits, resteront en solution. Mais par contre, les autres ions seront réduits selon la réaction :



Les ions Cu^{2+} et Cd^{2+} sont très facilement réduits, cela est plus difficile pour Ni^{2+} et Co^{2+} qui demandent la présence d'activateurs et une température de 75 à 95°C . Ces métaux se déposent sur les particules de zinc d'environ $30 \mu\text{m}$ de diamètre, en excès . La quantité de zinc utilisée dépend de la teneur en impuretés, elle varie de 16 à plus de 100 Kg/t de Zn produit, cette opération de purifications appelée cémentation est réalisée, en continu, durant plusieurs heures (de 1 à 8 h).

Une filtration sur toile très fine permet de récupérer les particules de zinc enrobées par les métaux déposés. Ce solide, appelée ciment, est traité afin de récupérer les métaux contenus et en particulier le zinc. La teneur final de la solution est en générale inférieure à 0.5 mg/l pour chacun des ions Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , et Co^{2+} .

La solution de Zn^{2+} , est ainsi purifiée des ions susceptibles de se déposer par électrolyse en même temps que Zn.

VI.2.4 Electrolyse

Elle est réalisée dans des cuves en ciment revêtu de PVC entre 30 et 40°C. La solution contient initialement de 125 à 170 g/l de Zn^{2+} .

Les anodes sont en plomb (alliage contenant 0.5 à 1 % de Ag) inattaquable en milieu sulfate, les cathodes sont en aluminium, la tension est comprise entre 3.2 et 3.7 V, avec une densité de courant de 400 à 700 A/m². L'intensité atteinte est 115 000 A

Le zinc se dépose sur la cathode, ou il est décollé toutes les 24, 48 ou 72 heures par pelage (ou stripping).

La production, par cellule qui contiennent jusqu'à 86 cathodes de 1.6 m², peut atteindre 3 t/jour, la consommation d'énergie est de 3000 à 3500 kWh/t de Zn produit. Le zinc obtenu très pur (99.995%) contient moins de 50 ppm d'impuretés. Les ions Mn^{2+} qui restent dans la solution s'oxydent en MnO_2 sur l'anode en plomb

La solution, après épuisement partiel (au 2/3) des ions Zn^{2+} et de l'acide à l'anode avec dégagement d'oxygène, est recyclée en amont des lixiviations neutre et acide.

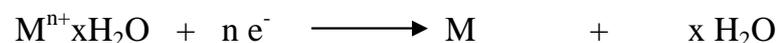
VI.3 Etude électrochimique

La déposition électrochimique des métaux à partir des solutions aqueuses de leurs composés est à l'origine des procédés électrométallurgique, qui permettent l'obtention des métaux purs.

VI.3.1 Principe de l'électrocrystallisation du zinc

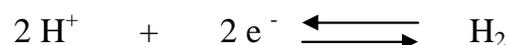
L'électrocrystallisation du zinc par voie d'électrolyse, permet de récupérer à la cathode le métal à extraire. Quand le circuit d'électrolyse est alimenté par un générateur de courant continue, la cathode se polarise négativement ou se dérouleront les réactions de réduction [56,57] :

- Réduction du métal :



(M : Métal)

- Réduction d' H_2 (réaction parasite) :



La réaction d'oxydation se développe sur l'anode par oxydation des molécules d'eau :

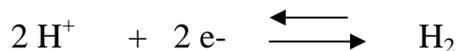


Soit par son oxydation si elle est soluble pure :



Au cours de la synthèse électrochimique du zinc, il y a une possibilité de superposition à la réaction cathodique principale de dégagement d'hydrogène, une réaction anodique principale de dégagement d'oxygène.

Le dégagement d'H₂ peut éventuellement entrer en compétition avec la déposition des métaux à la cathode :



Dans la solution acide, le dégagement d'hydrogène provient directement des molécules d'acide [57].



VI.3.2 Mécanisme d'électrocristallisation du zinc

Bien que les techniques de procédés de galvanoplastie soient bien établies et que le processus peut se dérouler facilement pour qu'il soit dans des conditions adéquates et bien contrôlées, le mécanisme de réduction de l'ion et la position qu'il occupe dans le réseau est extrêmement complexe, et que c'est seulement ces dernières décennies qu'on a projeté la lumière sur le sujet [58].

L'ion hydraté dans l'électrolyte parvient au stade d'atome par l'intermédiaire d'une succession de processus intermédiaires :

- a) Transport des ions hydratés vers la couche diffuse cathodique.
- b) Passage à travers la couche diffuse et déshydratation partielle.
- c) Adsorption des ions partiellement déshydratés à la surface cathodique et diffusion le long de cette surface vers les positions d'énergie minimale.
- d) Déshydratation complète, décharge et occupation de ces ions des sites appropriés.

VI.3.3 Paramètres influençant l'électrocristallisation du zinc

Plusieurs auteurs s'accordent à considérer que les facteurs susceptibles de conditionner la qualité d'un dépôt sont [59, 60] :

a) Densité de courant

La densité de courant rapportée à l'unité de surface géométrique de l'électrode, est le rapport de l'intensité de courant à la surface active, Au cours de la formation de dépôt cathodique, la densité de courant effective peut varier pour une même densité de courant apparente.

La densité de courant apparente, est la densité de courant rapportée à l'unité de surface géométrique (visible) de l'électrode.

La densité de courant effective est le rapport de l'intensité du courant à la surface active (surface de croissance du dépôt).

Les propriétés et la morphologie de dépôt sont influencées par la vitesse de germination d'une part et la croissance d'autre part.

A des fortes densités de courant, un plus grand nombre de germes sont gris, et croient de façon plus irrégulière.

A des faibles densités de courant, les germes formés sont peu nombreux et leur croissance uniforme donne une structure dense.

L'accroissement de la densité de courant est naturellement limité par la décharge simultanée de l'ion H^+ qui rend le dépôt poreux et spongieux. Cependant, l'emploi d'une densité de courant élevé augmente la capacité productive de l'installation, ce qui diminue donc notablement le prix de revient à la production.

L'augmentation de la densité de courant s'accompagne toujours d'une baisse de rendement énergétique, et parfois d'une altération du produit final ; On admet donc des rendements en énergie et en courant plus faibles afin d'obtenir des produits présentant les caractéristiques requises.

b) Température d'électrolyse

L'intérêt principal d'une élévation de la température est d'accroître la densité de courant et la vitesse de diffusion ainsi que la conductibilité, par conséquent le processus d'électrocristallisation est élevé.

Cependant, au cours du temps, les surtensions diminuent et cela favorise la croissance des grains et la diminution de la polarisation aux électrodes.

L'élévation de la température conduit à une décharge simultanée des ions hydrogènes ainsi que la température influe sur la vitesse de croissance des cristaux.

c) Rôle de l'électrolyte

Le rôle de l'électrolyte devient particulièrement important lorsque le métal à déposer se trouve à l'état complexe anionique (Cyanure, Tartrates, etc.....).

Les dépôts provenant de sels complexes sont toujours micro cristallins, même lorsqu'on part d'un sel simple, le métal se dépose préférentiellement sous forme de larges cristaux, et plus le complexe est stable plus les liaisons entre l'ion centrale et l'agent complexant sont fortes et plus l'électrocristallisation est inhibée ; On obtient donc des dépôts à structure inorganisée finement granulée qui sont d'autant micro cristalline que l'inhibition est plus efficace.

De nombreuses substances, généralement organique de poids moléculaire élevé, ont une action notable sur les caractéristiques physique et chimique du dépôt. C'est à dire qu'elles inhibent la croissance des cristaux et favorise la formation continue de nouveaux germes cristallins.

Parfois, pour des faibles quantités d'additifs particuliers, on peut noter des actions spécifiques sur certaines caractéristiques du dépôt : dureté, brillance, etc....

On ajoute très souvent des acides minéraux forts, qui, en plus de leurs action générale, en tant qu'électrolytes indifférents ont aussi, à cause de la facilité avec laquelle se sépare l'hydrogène, une action spécifique pouvant amener la formation d'un dépôt poreux ou spongieux. Ce qui n'est pas généralement souhaitable.

Les avantages présentés par l'utilisation de l'acide sulfurique comme électrolyte sont les suivants :

- 1) Il augmente la conductance du bain
 - 2) Il est bon marché
 - 3) Il n'est pas volatil et on peut l'utiliser à la concentration et la température élevées
 - 4) Le bain d' H_2SO_4 est relativement simple car il est composé de produits stables et faciles à analyser.
- d) Le pH

Le pH exprime la concentration des ions H_3O^+ en solution aqueuse ; c'est un paramètre très important dans l'électrocristallisation des métaux.

Le choix se fait avec précision et contrôle quotidien pour obtenir des dépôts de propriétés physiques et mécaniques souhaitables (dureté, adhérence, brillance, etc.....)

Pour cette raison les bains d'électrolyse sont souvent maintenus à pH constant.

e) - Temps d'électrolyse

La quantité de zinc déposée a une relation directe avec le temps d'électrolyse suivant la loi de **FARADAY** :

$$m = \frac{M I t}{n F} \quad \text{tel que :}$$

M : Masse atomique (g/mole)

I : Intensité de courant (A)

F : Nombre de faraday 96500(C)

t : temps d'électrolyse (s)

n : Nombre d'électrons mis en jeu

Le temps influe aussi sur le rendement cathodique. Dans l'industrie on réduit le temps d'électrolyse en réalisant des vitesses maximales de déposition avec un bon aspect de dépôt.

f) Le substrat

L'aluminium est utilisé en qualité de cathode dans l'électrolyse du zinc en milieu sulfate acide. Le zinc déposé sur cette cathode est facilement récupéré à la fin d'électrolyse. L'aluminium possède un potentiel standard négatif équivalent à -1.66 V/ENH , sa masse atomique égale à 26.982 g , sa densité est de 2.7 g/cm^3 , sa température de fusion est relativement élevée et de l'ordre 880°C ;

VI .4 Influence des impuretés sur l'électrocristallisation du zinc et sur le phénomène d'induction

a) Présence des impuretés dans le minerai

Il est bien connu que dans l'hydrométallurgie, certaines impuretés métalliques présentent dans les minerais concentrés de zinc, peuvent passer par plusieurs installations de traitement telles que [40, 41] :

- Les installations de broyage de minerai de zinc
- Les installations de grillage
- Les installations de lixiviation de l'oxyde de zinc
- Les installations de purification de l'électrolyte .

Certaines de ces impuretés comme As, Cd, peuvent être éliminé durant le grillage de minerai de zinc à des proportions plus ou moins importantes selon un choix adéquat de température et la durée du processus. Dans la lixiviation successive de l'oxyde de zinc avec la solution d'acide sulfurique venant de la cellule d'électrolyse, la plupart des impuretés sont éliminées.

En réalité durant ce processus, l'hydroxyde ferrique précipite, il adsorbe les impuretés comme l'antimoine, arsenic et le germanium en les entraînant vers la boue.

L'électrolyse venant de la lixiviation est ultérieurement purifiée avec la poussière de zinc et les plaquettes de zinc pour précipiter le cuivre, cadmium et le thallium et par addition des composés organiques comme α -nitro-B- naphtol et α - dimethyl-glyoxine pour éliminer le cuivre et le nickel.

L'efficacité de la purification durant la lixiviation peut diminuer si les caractéristiques du minerai concentré varient brusquement et la quantité d'hydroxyde ferrique est insuffisante pour absorber les impuretés ou si quelques sulfides de zinc demeurent dans cette dernière. Le sulfate de zinc exerce une action de réduction sur l'hydroxyde ferrique causant ainsi une dissolution locale et une déposition des impuretés.

b) Effet des impuretés

La présence d'impuretés dans l'électrolyte est un problème majeur pour l'électrocristallisation du zinc. De nombreuses études ont été réalisées dans ce domaine pour trouver la limite acceptable de présence d'impuretés dans les bains d'électrolyse, mais plusieurs questions restent toujours posées [55].

La caractérisation de l'électrolyte est très importante et des analyses profondes ont conduit à déterminer les niveaux d'impuretés dans l'électrolyte.

Des analyses chimiques ont souvent servi comme des moyens primaires pour l'évaluation de la quantité des différentes impuretés ainsi que l'interaction énergétique entre les impuretés qui détermine la qualité de dépôt dans la solution.

Le comportement des différentes impuretés telles que : Ni, Co, Cu, Cd, Sb, Ge, As et Bi et leurs actions sur le dépôt de zinc en milieu sulfate acide, sont examinées par des analyses chimiques du dépôt, par la mesure de l'efficacité du courant d'électrolyse et par des observations de surface cathodique à l'aide d'un microscope électronique.

La présence des impuretés dans le bain d'électrolyte diminue l'efficacité du courant et cause une dissolution totale ou partielle à la cathode durant l'électrolyse et décroît le degré de pureté de zinc déposé.

Le premier effet est plus évident dans le cas de germanium, arsenic et l'antimoine. Le deuxième et particulièrement important dans le cas de cadmium parce que cet élément affecte les propriétés mécaniques de certains alliages de zinc.

La pratique industrielle indique que l'action des impuretés devient très évidente avec l'augmentation de la température, de la densité de courant, de l'acidité du bain, des conditions de travail et du matériel d'électrolyse.

Deux mécanismes ont été proposés pour expliquer la diminution du rendement en courant due à la présence d'impuretés dans l'électrolyte du zinc qui sont :

- La réduction d'hydrogène sur le dépôt des impuretés combiné avec la localisation de cellule de corrosion.
- La continuité de codéposition des impuretés sur le zinc et l'évolution catalytique d'hydrogène sur le zinc sont des surfaces préférentielles pour la corrosion de zinc qui implique une interaction entre l'hydrogène et les impuretés dans la double couche.

Le cas avec lequel l'ion d'hydrogène peut être réduit dans la solution en présence d'impuretés est un facteur critique. En fait, certaines impuretés comme Ge, Sb, sont les premiers hybrides pouvant faciliter la réduction d'hydrogène.

D'autres impuretés comme Ni et Co causent une légère redissolution de dépôt de zinc (corrosion) qui peut produire une période d'induction qui dépend de la concentration des impuretés et les proportions d'acides. Il est observé que l'efficacité de courant de déposition de zinc décroît avec l'augmentation du numéro atomique des éléments dans chaque période du tableau périodique (voire la figure VI-1).

La diminution de l'efficacité du courant correspond à l'augmentation de la vitesse d'évolution d'hydrogène qui croît avec l'augmentation du nombre atomique dans chaque période.

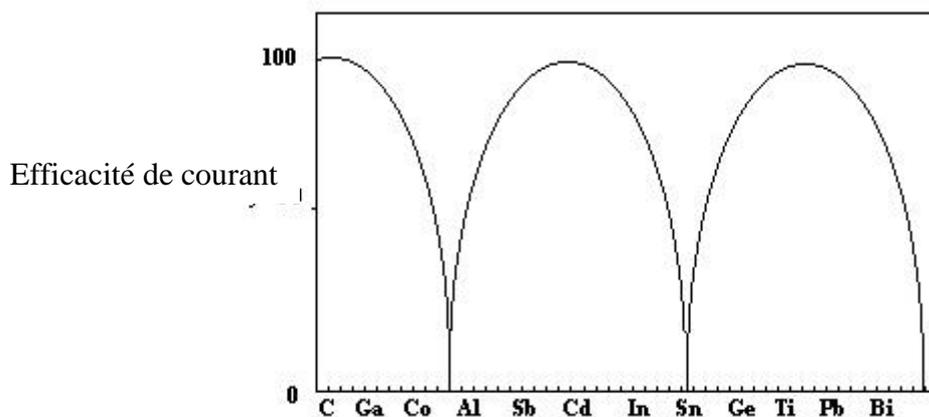


Figure VI-1 : Efficacité du courant en fonction du numéro atomique

c) Morphologie de dépôt du zinc

La morphologie de dépôt du zinc obtenue dans un milieu sulfate consiste à un accroissement des plaquettes parallèles qui sont déposées à la fois et au hasard. La comparaison entre le dépôt de zinc pur et impure montre que toutes les impuretés considérées affectent la morphologie de dépôt de zinc en modifiant les dimensions ou la déposition des plaquettes [53].

Les caractéristiques générales communes de tous les dépôts sont :

- L'augmentation des dimensions des grains
- L'épuisement d'effet des impuretés
- L'augmentation de la densité de courant cathodique.

Les dépôts contenant le germanium, le cobalt ou le nickel maintiennent la morphologie de dépôt de zinc avec une modification limitée à l'orientation cristallographique.

La réduction de la taille de grain est facilement observée dans le cas du nickel.

d) Phénomène d'induction cycle déposition - dissolution du dépôt

Le rendement en courant cathodique est toujours bien inférieur à 1, même quand il est possible d'électrolyser sans dégagement d'hydrogène par réaction primaire.

La cause principale est que le zinc est ordinairement attaqué par l'acide sulfurique en donnant de sulfate de zinc et de l'hydrogène. C'est ce qui se passe en particulier quand on ne peut pas éviter le dépôt de traces d'éléments plus noble que le zinc lors de l'électrolyse [53, 61]. Ces éléments faciliteront considérablement les phénomènes de corrosion et de redissolution, c'est ainsi qu'une partie du zinc déposé repasse en solution et la quantité de métal redissoute est fonction de la durée d'électrolyse de la surface d'électrode.

Les différentes impuretés affectent la période d'induction ou la période des cycles déposition – dissolution selon la surtension d'hydrogène.

L'instabilité du système électrochimique semble être due à l'existence de deux états irréguliers (non stable) :

- La codéposition du zinc et d'impuretés
- L'évolution d'hydrogène et la déposition de zinc sur le substrat contaminé

Le premier processus qui détermine la période d'induction est l'un des états irréguliers vu l'augmentation du centre des impuretés sur la surface de la cathode, avec le temps. Ce processus, à cause de la corrosion autocatalytique du zinc impure amène la cathode dans les conditions du second état non régulier.

Particulièrement, les études ont indiqué la possibilité d'écourter la période d'induction de plusieurs heures en quelques minutes en augmentant la température et l'acidité du bain [62]. Par ailleurs, l'apparition de périodes d'induction est directement liée à la formation de micro piles galvaniques entre le métal à déposer et l'impureté présente dans l'électrolyse.

VI.5 Effet d'inhibition

La forte sensibilité du phénomène d'électrodéposition des métaux à la pureté des solutions permet de conclure que l'addition de tout corps surtout d'un agent tension- actif doit former un rôle considérable. Ces agents sont appelés inhibiteurs qui dans l'électrolyte provoquent des modifications profondes dans la structure des dépôts métallique et parfois le mécanisme réactionnel de l'électrocristallisation [63,64]

De nombreux inhibiteurs, particulièrement les inhibiteurs organiques sont susceptibles :

- D'accentuer la brillance des dépôts (brillanters)
- De former des dépôts plus lisses (nivelants)
- De modifier la structure (taille, morphologie) du dépôt métallique
- De modifier d'autres caractéristiques (dureté, porosité fragilité, capacité d'occlure de l'hydrogène).

En effet l'adsorption des molécules organiques inhibe le processus cathodique lequel se manifeste par, une diminution du courant d'électrolyse à tension cathodique constante.

VI.6 partie expérimentale

VI.6.1 Calcination et dissolution de la calcine

VI.6.1.1 La calcination

a) But de la calcination:

La calcination est un traitement thermique effectué en présence de l'air sur des corps solides utilisés en métallurgie, pour transformer les sulfures de métaux en leurs oxydes (cimentation), ou pour la transformation du calcaire en chaux sous l'effet de la chaleur (frittage). Elle permet la désulfuration des différents sulfures présents dans le minerai, la transformation des carbonates, la déshydratation des silicates hydratés et une destruction totale de la matière organique, qui en présence d'oxygène, conduit à sa volatilisation sous forme de dioxyde de carbone.

b) Principe de la calcination

Le principe consiste à effectuer le grillage à 950°C afin de transformer les sulfures en oxydes. Ceci facilite la dissolution du minerai et l'élimination des quelques impuretés qui gênent l'électrodéposition du zinc.

c) Les matériels utilisés

- Un four électrique (four MABERTHERM/CD/LOGOTHERM), N° série : 83530
 - Des creusets en porcelaine
 - Des gants
 - Une longue pince
 - Minerai du Zn enrichi
 - Balance analytique
 - Etuve
 - L'eau distillée
 - Dessiccateur
 - Mortier

A) Mode opératoire

L'échantillon (300 g) enrichi en sphalérite, séché dans l'étuve à 105°C, est calciné dans un four à 950°C pendant 3 heures. Après refroidissement de l'échantillon dans un dessiccateur, la calcine est broyée pour faciliter la dissolution dans l'acide sulfurique.

VI.6.2 La mise en solution

L'échantillon du minerai préparé, concassé et finement broyé est mis en solution par attaque acide. La cinétique de la réaction de dissolution dépend d'un grand nombre de facteurs (grosseur des grains, porosité, température de grillage,

volume des réactifs). Le minerai concentré de zinc (calciné) est mis en suspension dans l'acide sulfurique. Cette technique a été testée avec succès dans divers milieux (sols et roches) [40, 41]. Cette dernière nous permet de déterminer la concentration du zinc et minéraux accompagnants le zinc.

A) Matériels et réactifs utilisés

- Plaque chauffante
- Bêcher de 500 ml
- Thermomètre
- Pipette
- Balance analytique
- Minerai de Zn calciné
- Acide sulfurique (185g/l)
- Eau distillée
- Spatule

B) Dissolution de la calcine

100 g de minerai calciné, sont mis dans un ballon, attaqué par 1 litre d'une solution H_2SO_4 de concentration 185g/l. La suspension est chauffée à $65^\circ C$ sous une agitation magnétique pendant 2 heures. Après décantation durant 24 heures, on procède à une filtration sur papier filtre ayant une dimension d'ouverture de porosité assez réduite (Annexe III).

VI.6.3 Lixiviation

La Lixiviation, c'est l'extraction des matières solubles d'un mélange à l'aide de dissolvant approprié.

A) But

L'élimination des ferrites ainsi que les autres ions autres que le zinc, afin de rendre la solution moins chargée d'impuretés. Ceci a pour but de faciliter l'électrolyse de zinc.

B) Le principe

Pour éliminer les ferrites et les ions qui gênent la déposition du zinc, la solution obtenu précédemment subit un traitement, qui consiste à oxyder le milieu, augmenter le pH, chauffer à une température adéquate et ajouter des agents complexant.

C) Matériels utilisés :

- Poudre de $KMnO_4$
- Poudre de $(NH_4)_2SO_4$
- Plaque chauffante (avec agitation magnétique)
- Thermomètre
- PH mètre

- Balance analytique
- Bêcher
- Spatule

D) Mode opératoire

L'opération de lixiviation est réalisée on effectuant différentes étapes :

1) Lixiviation neutre

A 400 ml de solution provenant de la dissolution du minerai, on introduit 0.15 g de KMnO_4 afin d'oxyder les ions Fe^{2+} présents dans notre solution en ions Fe^{3+} .

2) Lixiviation acide :

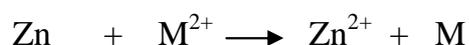
Le résidu solide peut contenir une part importante du zinc initialement présente dans le minerai. Il est donc nécessaire de récupérer ce zinc en attaquant ce résidu à chaud vers 90 à 95°C avec 100 ml d'acide sulfurique. A ce stade la ferrite est dissoute et les ions contenus, Fe^{3+} , et Zn^{2+} passent en solution (Annexe III).

Le procédé dit «à la jarosite » est employé pour éliminer les ions Fe^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ag^+ , H_3O^+ , Sb^{2+} . Pour cela 22 g de sulfate d'ammonium à chaud sont ajoutés à la solution précédente, l'eau distillée est ajoutée pour ajuster le pH à 5 vers 90°C, avec agitation. La jarosite marron claire de couleur est précipitée. Après décantation on effectue une filtration, ensuite un chauffage du filtrat à 100°C pendant 4h pour diminuer le pH de la solution.

3) Purification de la solution :

0.5g de poudre de zinc métallique sont introduite à 200 ml de la solution afin d'éliminer les cations métalliques (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+}) susceptibles de gêner la déposition du zinc. la suspension est ensuite filtrée après 24h.

L'élimination de ces métaux se fait par cémentation suivant :



VI.7 Essais d'électrodéposition du zinc :

VI.7.1 Conditions opératoires et méthodes expérimentale

VI.7.1.1 Conditions opératoires

Pour effectuer le procédé d'électrocrystallisation du zinc, on utilise une cellule électrochimique en verre à double paroi pour permettre la circulation d'eau thermostatée.

La cellule d'électrolyse contient cinq ouvertures servant au positionnement des électrodes. Le schéma de la cellule de l'électrolyse est présenté sur la figure VI-2.

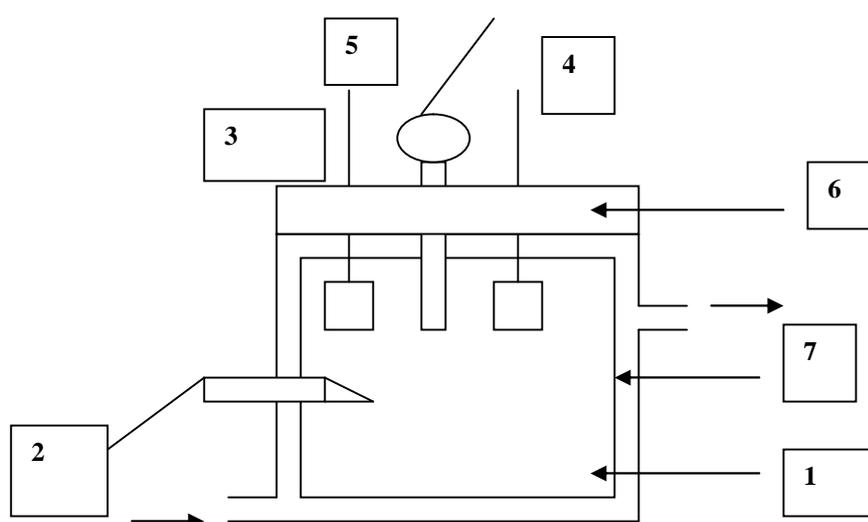


Figure V-2 : Cellule d'électrolyse

- 1) Electrolyte
- 2) Bulleur de gaz inerte
- 3) Contre électrode en platine
- 4) Electrode de travail (Aluminium)
- 5) Electrode de référence en KCl saturé
- 6) Couvercle
- 7) Cellule à double paroi .

A) Electrodes

- Electrode de travail

Pour réaliser le processus d'électrolyse, on utilise une électrode de travail en aluminium de surface 4 cm^2 qui, avant chaque manipulation, est traitée mécaniquement (polissage avec du papier abrasif), rincée à l'eau distillée et essuyée avec du papier absorbant.

- Electrode auxiliaire

L'électrode auxiliaire est constituée d'une plaque de platine. Le rôle de celle-ci est d'assurer le passage du courant électrique entre la cathode et l'anode. Cette électrode représente le siège de la réaction d'oxydation du solvant, quand la réduction du zinc a lieu à l'électrode de travail.

- Electrode de référence

Les potentiels d'électrode de travail sont mesurés par rapport à une électrode de référence (Hg_2Cl_2 saturée en KCl), une électrode de référence à un potentiel constant et connu avec une précision.

- Electrolyte

Le volume de la solution pour chaque essai est de 50 ml.

La solution électrolytique utilisée est obtenue à partir de la dissolution de 100 g du minerai de zinc calciné dans 1 litre d' H_2SO_4 (185 g/l).

Dans la première partie de nos expériences nous avons utilisé une solution qui provient directement de la dissolution du minerai pour l'électrocristallisation de zinc, nous avons ajouté à la solution précédente un inhibiteur organique (Acide amino-4-benzènesulfonique) dans la deuxième partie de nos expériences. Ce dernier a pour formule : $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, sa masse molaire est de 173.19 g/mole. Il a d'après la littérature un effet sur la structure des dépôts métalliques[65].

Pour la troisième partie, la solution mère utilisée pour l'électrolyse subit une lixiviation et purification.

Dans la quatrième partie de nos expériences, nous avons utilisé la solution lixiviée avec l'ajout de l'inhibiteur organique.

Dans les études d'électrometallurgie du zinc, des inhibiteurs organiques sont souvent ajoutés aux bains d'électrolyse pour atténuer l'effet néfaste des impuretés métalliques sur le rendement du dépôt de zinc [57].

VI.7.2 Méthodes expérimentales

VI.7.2.1 Chronopotentiométrie

Cette méthode consiste à étudier l'évolution au cours du temps de la tension de l'électrode de travail, à laquelle on impose le passage d'un courant d'intensité constante + 50 mA/cm². Le suivi de la tension de l'électrode de travail, par rapport à une électrode de référence, au cours du temps d'électrolyse, nous renseigne sur le phénomène ayant lieu à la surface de l'électrode.

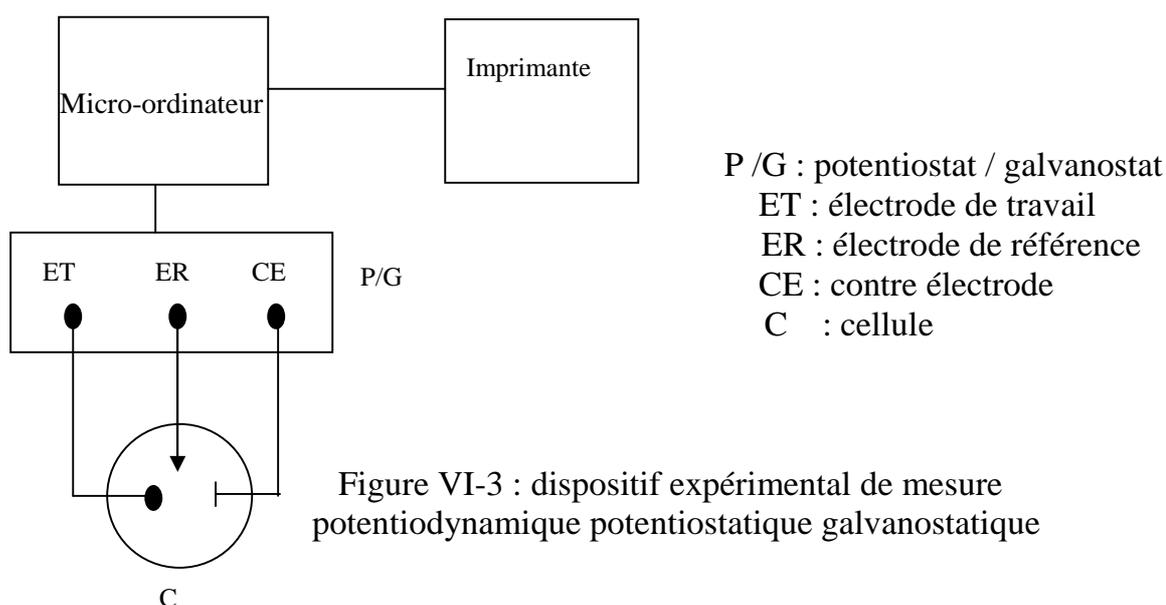
VI.7.2.2 Montage électriques

Le dispositif de mesure galvanostatique, potentiostatique et potentiodynamique Le montage représenté sur la figure VI-3, comporte un potentiostat (P)/ galvanostat (G) de type PGP 201 permettant d'imposer selon la fonction qui lui est assignée une intensité, un potentiel ou encore un balayage de tension en fonction du temps.

Les électrodes de travail (ET), de référence (ER) et auxiliaire (CE) sont reliées au potentiostat / galvanostat. Le tout est connecté à un micro ordinateur HEWLET PACKARD grâce au logiciel d'application « VOLTA MASTER 1 », développé sous Windows. Ce logiciel contrôle l'ensemble des fonctions du PGP201 et permet de traiter les courbes expérimentales obtenues. Il est subdivisé en deux sous programmes.

« VOLTA MASTER 1 MESURES » donne accès à la programmation et à l'exécution d'une expérience avec sauvegarde des paramètres et des résultats expérimentaux.

« VOLTA MASTER 1 TRAITEMENTS DIFFERES » donne accès au retraitement des résultats et des courbes stockées (figure VI-3).



VI.7.2.3 Méthode de calcul du rendement faradique

Dans le cadre de l'étude des rendements faradiques relatifs aux dépôts de zinc, la densité de courant est fixée à une valeur optimale.

Pour effectuer cette étude nous avons utilisé un montage galvanostatique dont le potentiostat constitue la source d'énergie électrique.

VI.7.3 Résultats et discussions

On constate que le taux de perte d'humidité est de 6 %, et la perte au feu (PF) est de 28.20%. Cette perte est due à l'élimination de l'eau de constitution ainsi que de quelques impuretés comme la matière organique, les sulfures, les carbonates....

A) Résultats d'électrolyse :

La composition chimique de la solution mère en éléments gênants l'électrodéposition du zinc respectivement avant et après électrolyse sont donnés par les tableaux VI-1 et VI-2

Tableau VI-1 : Résultats d'analyse de la solution mère (100g/l)

Eléments	Teneur (%)
Fe	27.20
Zn	35.40
Pb	0
Ni	0.021
Cd	0.027
Cu	0.015
Ag	0

Tableau VI-2 : Résultats d'analyse de la solution mère après électrolyse

éléments	Teneur (%)
Fe	27.00
Zn	35.20
Pb	0
Ni	0.021
Cd	0.025
Cu	0.018
Ag	0

La courbe d'évolution de la tension d'électrolyse en fonction du temps $E = f(t)$ de la solution mère est représentée par la figure VI-4.

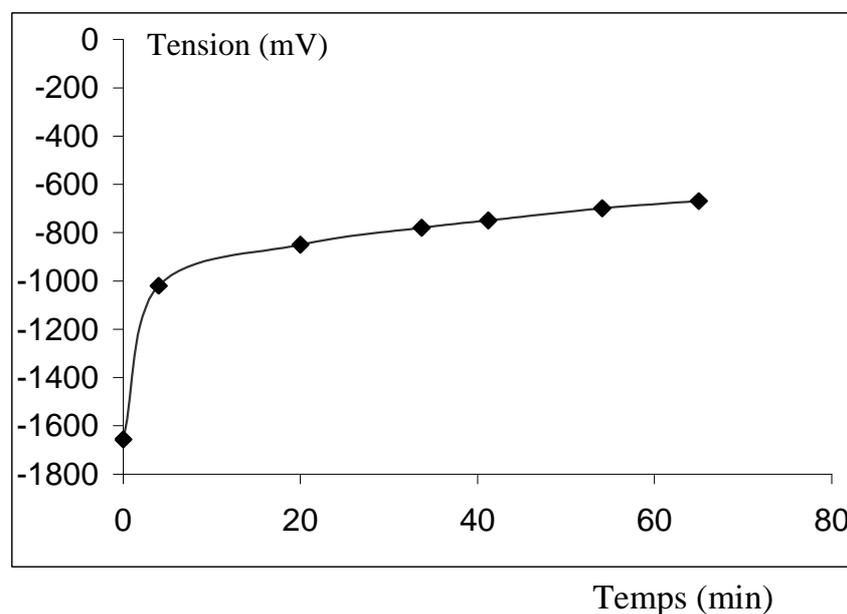


Figure VI-4 : Evolution de la tension d'électrolyse du zinc en fonction du temps (solution mère)

La courbe ($E = f(t)$) présentée par la figure VI-4 montre que le dépôt de zinc se fait à un potentiel environ de -940 mV. Ce dernier croit progressivement en fonction du temps ceci est dû à la codéposition du fer, vu sa concentration qui est très importante. Il atteint un potentiel de -720 mV à la fin de l'électrolyse, il est expliqué par le fait que la solution contient plusieurs cations tels le cuivre, le cadmium et principalement le fer qui provoquent la dissolution du zinc, qui se manifeste par un grand dégagement d'hydrogène et un plus faible rendement (figure VI-8).

Par ailleurs, la teneur en zinc dans la solution mère après électrolyse est pratiquement égale à celle avant l'électrolyse et cela confirme la dissolution presque totale de ce dernier.

La figure VI-5 représente le potentiel d'électrocrystallisation en fonction du temps de la solution mère + inhibiteur.

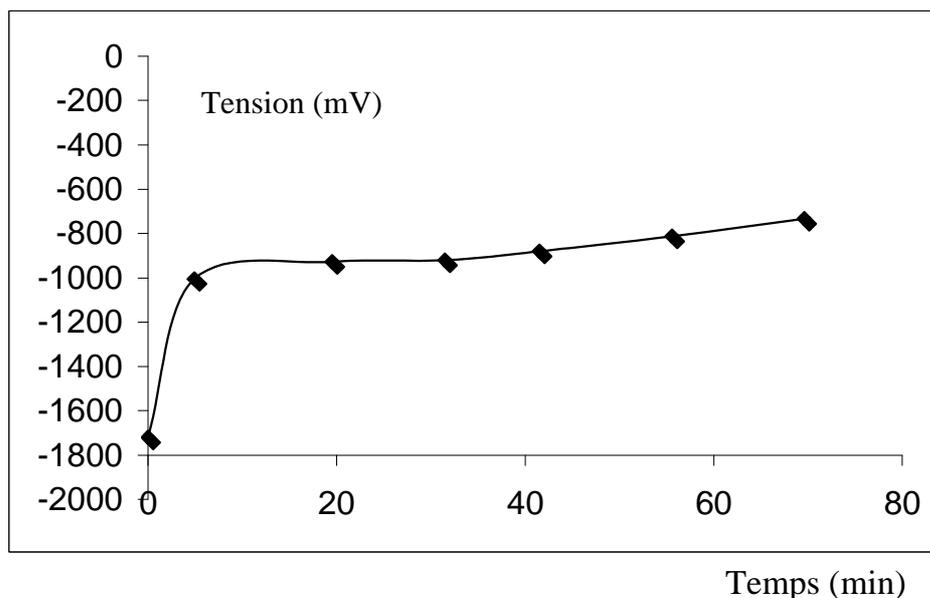


Figure VI-5: Evolution de la tension d'électrolyse du zinc en fonction du temps (solution mère + A-A4-B-S)

- La courbe ($E = f(t)$) présentée sur la figure VI-5 a presque la même allure que la première. Néanmoins on remarque plus de stabilisation dans ce cas. On distingue l'intensité de dégagement d'hydrogène plus faible que précédemment. Cela peut être expliqué par l'inhibition de l'A.A4.B.S au dégagement d'hydrogène [65,66] qui ralentit la dissolution du zinc causé par la codéposition du fer ainsi que les autres éléments présents dans la solution.

Les résultats donnés par SAA (Tableaux VI-2 et VI-3), montrent que la teneur en zinc dans la solution précédente a diminué par rapport à la solution avant l'électrolyse, ceci explique que la dissolution du zinc est partielle.

Tableau VI-3 : Résultats d'analyse de la solution mère avec l'ajout de 10^{-4} M de l'inhibiteur après l'électrolyse

Eléments	Teneur (%)
Fe	25.80
Zn	35.12
Pb	0
Ni	0.021
Cd	0.025
Cu	0.018
Ag	0

La figure VI-6 représente le potentiel d'électrodéposition du zinc dans la solution lixiviée. Les tableaux VI-4 et VI-5 regroupent les résultats donnés par SAA de la solution lixiviée avant et après électrolyse.

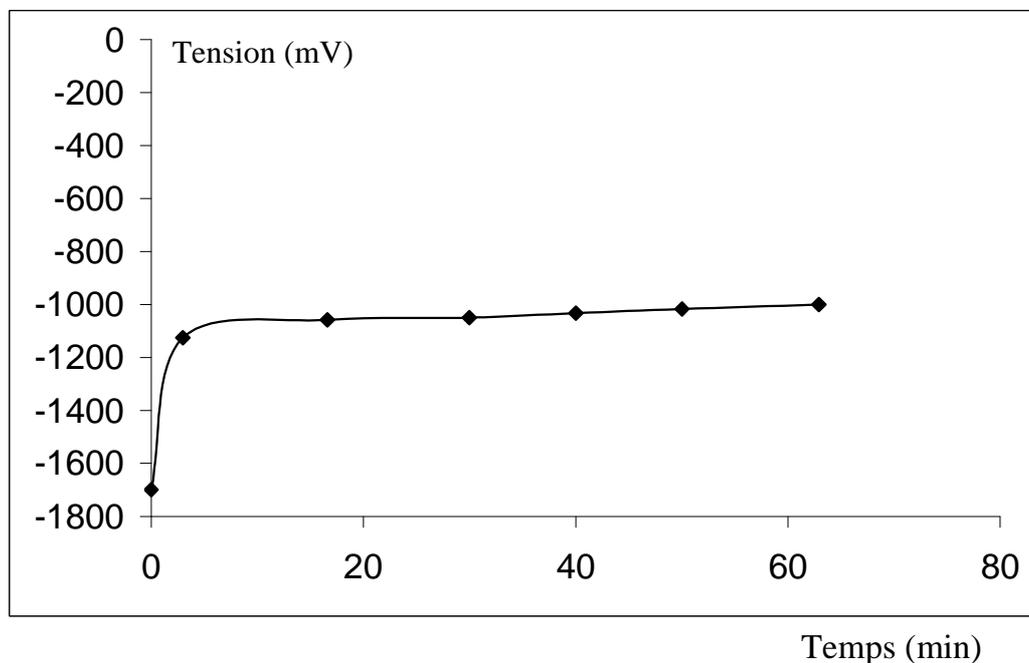


Figure VI-6 : Evolution de la tension d'électrolyse du zinc en fonction du temps (solution lixiviée)

La courbe ($E = f(t)$) présentée dans la figure VI-6 montre que le dépôt se fait à un potentiel stable environ de -1050 mV ; l'évolution du potentiel au cours du temps subit une légère croissance durant l'expérience.

Cela est dû au fait que la solution est moins chargée en éléments susceptibles de provoquer la dissolution du zinc ; mais leur faible présence (comme le Ni) cause cette légère dissolution manifestée par une légère croissance du potentiel [66].

Tableau VI-4 : Résultats d'analyse de la solution lixiviée

Eléments	Teneur (%)
Fe	3.06
Zn	93.26
Pb	0
Ni	0.045
Cd	0.039
Cu	0.032
Ag	0

Tableau VI-5 : Résultats d'analyse de la solution lixiviée après Electrolyse

Eléments	Teneur (%)
Fe	3.06
Zn	87.09
Pb	0
Ni	0.046
Cd	0.0381
Cu	0.0290
Ag	0

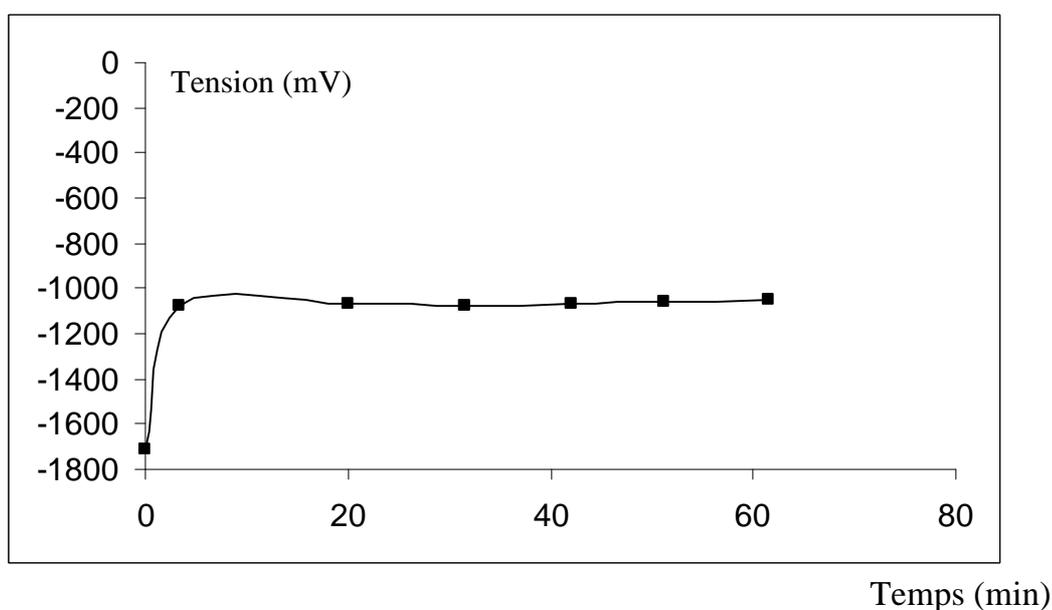


Figure VI-7 : Evolution de la tension d'électrolyse du zinc en fonction du temps (solution lixiviée + A-A4-B-S)

- La courbe ($E = f(t)$) de la figure VI-7 montre que le potentiel de dépôt de zinc se stabilise à -1080 mV. Comme précédemment, on distingue un dépôt massif et l'allure de la courbe a tendance à décroître légèrement au-dessous de -1080 mV.

On remarque aussi que le dégagement d'hydrogène est sensiblement réduit par rapport au cas précédent.

Par ailleurs, les résultats donnés par SAA (tableau VI-5) montrent que la teneur en zinc dans la solution lixiviée a fait une diminution importante ce qui montre la

récupération de ce dernier par électrolyse , caractérisée par un rendement faradique très important (figure VI-8) confirmant ainsi cette conclusion [57].

Tableau VI-6: Résultats d'analyse de la solution lixiviée avec l'ajout de 10^{-4} M d' A.A4. B.S

Eléments	Teneur (%)
Fe	3.05
Zn	85.57
Pb	0
Ni	0.046
Cd	0.038
Cu	0.031
Ag	0

L'ajout d'un inhibiteur (tableau VI-6) permet de diminuer le dégagement d'hydrogène et de protéger le métal de la corrosion.

B) Calcul de rendement faradique : le rendement est calculé par l'expression suivante :

$$R(\%) = \frac{m_{\text{exp}}}{m_t} * 100$$

m_{exp} : c'est la masse de zinc déposé

m_t : c'est la masse théorique calculée par l'expression suivante

$$m_t = \frac{MIt}{nF}$$

$M = 65.37$ g/mole : la masse molaire de zinc

I : l'intensité de courant imposé (A)

t : c'est le temps d'électrolyse (seconde)

F : le nombre de FARADAY = 96500coulomb

n : le nombre d'électrons mis en jeu = 2

Les rendements sont calculés successivement pour $t = 15, 30, 45, 60$ mn les résultats sont regroupés dans les tableaux VI-7, VI-8, VI-9 et VI-10

Tableau VI-7: Résultats du rendement en fonctions du temps (solution mère)

Temps (mn)	15	30	45	60
m_t (g)	0.0609	0.1219	0.1828	0.2438
m_{exp} (g)	0.0152	0.0230	0.0232	0.0196
R (%)	25.0000	18.9000	12.7400	8.0300

Tableau VI-8 : Résultats du rendement en fonctions du temps (solution mère) avec ajout de A.A4.B.S)

Temps (mn)	15	30	45	60
m_t (g)	0.0609	0.1219	0.1828	0.2438
m_{exp} (g)	0.0212	0.0287	0.0329	0.0340
R (%)	34.83	23.60	18.02	13.94

Tableau VI-9 : Résultats du rendement en fonctions du temps (solution lixiviée)

Temps (mn)	15	30	45	60
m_t (g)	0.0609	0.1219	0.1828	0.2438
m_{exp} (g)	0.0481	0.0833	0.1033	0.1197
R (%)	79.14	68.38	56.52	49.09

Tableau VI-10 : Résultats du rendement en fonctions du temps (solution lixiviée avec l'ajout de l'A.A4.B.S)

Temps (mn)	15	30	45	60
m_t (g)	0.0609	0.1279	0.1828	0.2438
m_{exp} (g)	0.0539	0.0916	0.1263	0.1468
R (%)	88.66	75.16	69.11	60.24

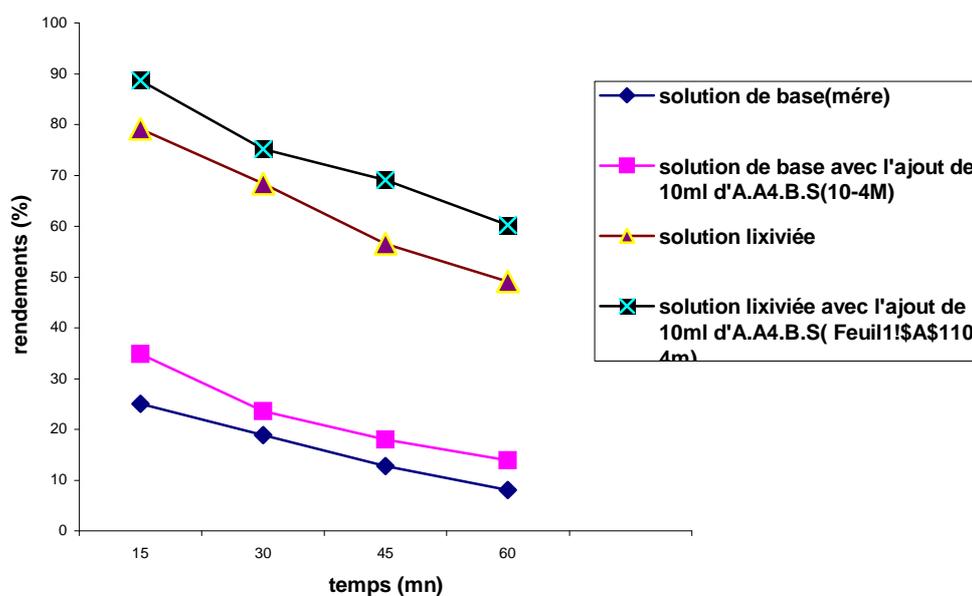


Figure VI-8 : Rendement de dépôt de zinc en fonction du temps

On remarque que les rendements maximums sont enregistrés pour un temps d'électrolyse de 15 mn

Les rendements décroissent au fur et à mesure que le temps augmente. Ils atteignent des valeurs minimales au bout d'une heure. Cela est justifié par le fait que plus l'électrode séjourne dans la solution fortement acide, plus l'effet de corrosion est important sur le dépôt de zinc (décapage acide).

L'amélioration du rendement est très remarquable entre la solution mère et la solution lixiviée. Cette amélioration est très apparente si la comparaison se fait avec la solution issue de lixiviation avec l'ajout de l'A.A4.B.S. Elle atteint moyennement les 57 % [55].

C) Discussions des résultats de la SAA

L'analyse par SAA de la solution mère nous a conduit à confirmer que la teneur en zinc est de 35.4 % et elle est accompagnée par une grande quantité de Fer, qui est de 20 %, ainsi que la présence d'autres éléments comme : Ni, Cu, Cd en faible teneur.

On remarque aussi, l'inexistence de plomb dans la solution. Cela est dû probablement à l'oxydation partielle de la galène qui se décompose à une température supérieure à 950°C ainsi qu'à la précipitation de sulfate de plomb en milieu sulfate acide.

Pour la solution lixiviée : on a constaté l'augmentation de la concentration de zinc, et une très forte diminution de Fe

C) Morphologie de dépôt du zinc :

Le dépôt issu de l'électrolyse de la solution de base observé par le microscope optique (photo VI-1), montre qu'il existe des sites préférentiels pour le zinc ainsi que pour le fer. Le dépôt de zinc est rugueux, cette rugosité est provoquée par la réaction de corrosion dû au dégagement d'hydrogène.

L'ajout de l'acide amino-4 benzène sulfonique à la solution de base diminue les sites de formations du fer, et la surface de dépôt de zinc s'étale presque sur toute la surface immergée. Mais il faut souligner que l'adhésion de dépôt aux parois de l'électrode est fragile. Nous avons remarqué qu'au cours de l'électrolyse, certains sites ont été entraînés ou décollés de l'électrode par les bulles d'hydrogène.

Le dépôt de la solution lixiviée (photo VI-2) est plus compact. Malgré la diminution d'impuretés métalliques plus nobles que le zinc, nous avons remarqué une

légère dissolution de zinc manifesté par un dégagement d'hydrogène dû à la formation des micro piles galvaniques (Ni-Zn), (Cu-Zn), (Cd-Zn). La rugosité observée dans ce cas est moins intense que précédemment [57]

L'ajout de l'acide amino-4 benzène sulfonique à la solution (Photo VI-3) lixiviée améliore la morphologie de dépôt et rend sa structure plus dense, cela peut être interprété par l'adsorption de l'adjuvant sur l'électrode de travail qui engendre un freinage de la réaction de dégagement d'hydrogène.

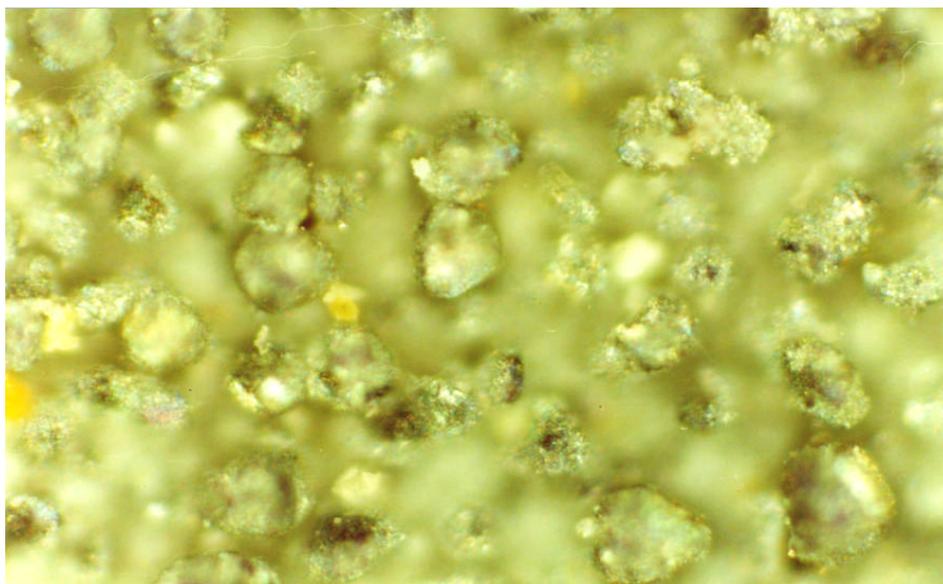


Photo VI-1 : Vue microscopique du dépôt de zinc obtenu par électrolyse de la solution de base.(solution mère).

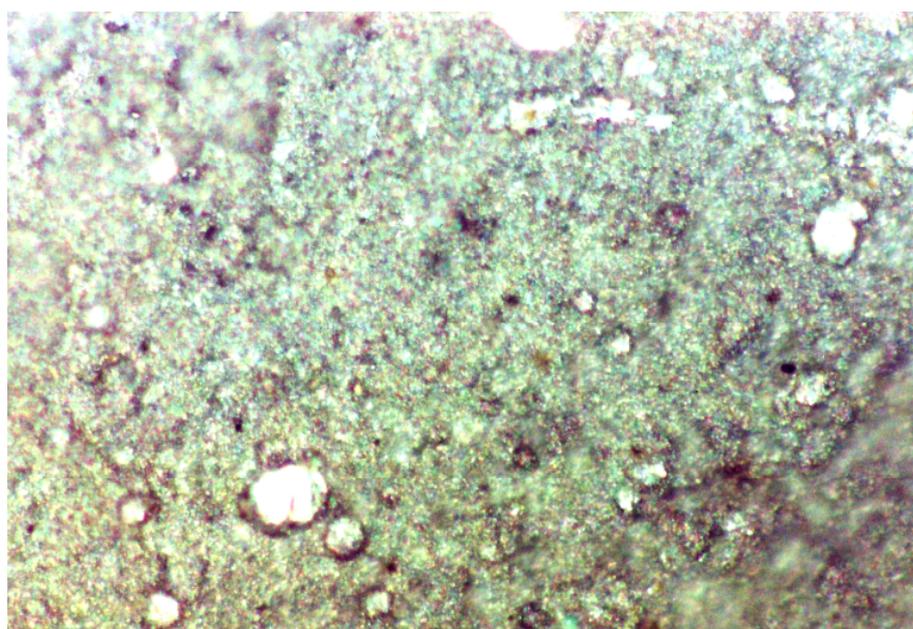


Photo VI-2 : Vue microscopique du dépôt de zinc obtenu par électrolyse de la solution lixiviée.

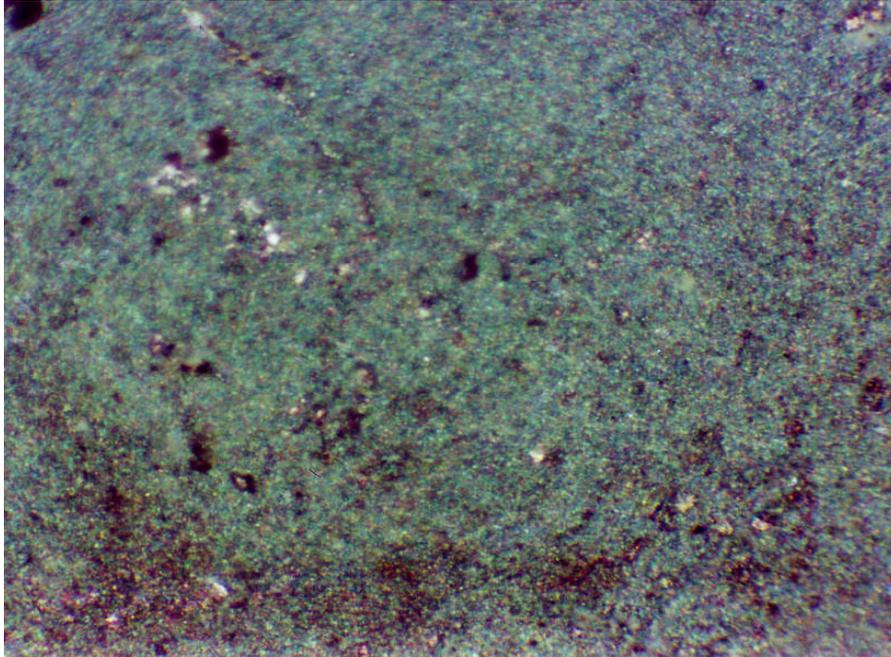


Photo VI-3 : Vue microscopique du dépôt de zinc obtenu par électrolyse de la solution lixiviée + l'ajout de l'inhibiteur

VI.8 Conclusion

Les différents essais d'électrodéposition de zinc nous mènent à conclure que la purification de la solution mère par lixiviation est nécessaire pour éliminer les ions gênants qui empêchent la déposition du zinc. L'ajout d'un inhibiteur de corrosion améliore le rendement faradique. La diminution du rendement faradique au cours du temps est due à la corrosion du zinc déposé au milieu fortement acide.

CONCLUSION GENERALE

Le minerai récupéré sous forme de carottes cylindriques de quatre sondages différents (90, 94, 100, 102), subit un traitement mécanique (concassage –broyage – quartage). La poudre minérale obtenue est analysée par les différentes méthodes physico-chimiques.

L'analyse granulométrique par tamisage donne un diamètre moyen $D_{50} = 0.132$ mm et un $D_{80} = 0.25$ mm

Une analyse métallographique des surfaces polies réalisée par un microscope optique a montré la présence des minéraux valorisables tels que la sphalérite, la galène et la pyrite et les minéraux de gangue parmi lesquels nous citons la calcite, la barytine et le quartz. Ces résultats ont été confirmés par l'analyse au microscope électronique à balayage couplée à l'EDX.

Les spectres de diffraction des rayons X de différents échantillons ont mis en évidence les phases minérales contenues dans la poudre de la matière première. Les pics relatifs à la muscovite et kaolinite sont relativement importants dans les tranches fines.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) fait apparaître trois domaines de température :

- Entre 200-400 °C, une perte de masse de moins de 1 % attribuée à l'eau de constitution de la phase argileuse contenue dans le minerai.
- Entre 470 et 580 °C, une perte de masse de 14 % attribuée au départ de CO₂ par l'analyse chromatographique en phase gazeuse.
- Entre 580 et 1000 °C des pertes de masse de 5% attribuée au dégagement de SO₂,

L'analyse thermique différentielle (ATD) a mis en évidence des effets endothermiques importants correspondants à la décarbonatation de la phase carbonatée et à l'oxydation des sulfures confirmés par la chromatographie gazeuse couplé à un spectromètre de masse .

La composition chimique complète du minerai a été donnée par fluorescence X, cette dernière a mis en évidence les éléments majeurs et les éléments qui sont à l'état de traces.

L'analyse granulométrique suivie d'une analyse chimique de chaque tranche granulométrique, par spectrométrie d'absorption atomique a permis de conclure que les teneurs en éléments utiles se situent dans les tranches granulométriques inférieures à 80 µm.

- le temps nécessaire de flottation de la galène ainsi que la blende est de 20 mn. La teneur en zinc est de 25 % et le taux de récupération de 72 % dans le concentré de zinc. La teneur en plomb est de 4% dans le concentré de plomb.

- L'ajout de 6 ml (200 g/t) du collecteur permet d'obtenir une quantité maximale de plomb et de zinc. Respectivement 4,14% en plomb dans le concentré de plomb et de 29 % en zinc dans le concentré de zinc.
- Le pH idéal de flottation de la galène est de 9 et celui de flottation de la blende est de 10.
- La teneur en zinc est maximale quand la blende est activée par le cuivre à 500 g/t.
- A pH de 10 ajusté par la solution soude donne de meilleurs rendements comparés à pH ajusté par la solution de carbonates de sodium.
- Les essais de flottation sélectives effectués sur le minerai ont montré la possibilité d'obtention des concentrés à des teneurs appréciables (25 % Zn).

La réalisation d'un essai d'épuration sur les concentrés obtenus à pH=10, permet d'obtenir un concentré renfermant très peu de pyrite et de galène, mais avec un enrichissement très important en Zn. Ce qui donne la possibilité de produire un concentré qui répond aux exigences du marché. En effectuant deux ou trois lavages. Par ailleurs le concentré de plomb peut atteindre des teneurs de 20 % par plusieurs lavage.

Le spectre de diffraction X de la poudre minérale du concentré de galène montre un pic important relatif à la blende et à la pyrite et des pics moyens relatifs à la galène.

Le spectre de diffraction X relatif au concentré de sphalérite obtenu à pH = 10 confirme les résultats précédents . En effet, on notera la présence d'un pic principal très intense de réflexion attribué à la blende, avec cependant l'apparition des autres pics de réflexion relatifs à la pyrite d'intensités plus faibles.

L'analyse semi quantitative réalisée par EDXRS effectuée sur le concentré à pH = 10 donne un rapport moyen de l'ordre $Zn/Fe = 1.60$, confirmant ainsi les données de l'analyse par diffraction X.

Les thermogrammes des concentrés de zinc à pH 10 et 11,6 ont montré la perte de masse de 8 % dans l'intervalle de température 426- 541°C attribuée à l'oxydation de la pyrite et une perte de masse de 10% entre 586 – 731°C attribuée à l'oxydation de la blende. A pH = 11.6, deux pertes de masse ont été remarquées, la première est de 7,5 % entre 411- 541°C et la deuxième est de 8 % entre 576 – 721°C.

Le thermogramme du concentré épuré révèle une perte de masse de 2% dans l'intervalle de température 449 – 504 °C (oxydation de la pyrite résiduelle) et une perte de masse de 13 % entre 630 – 731°C attribuée à l'oxydation de la blende.

L'analyse de la poudre minérale du concentré de zinc par FX a mis en évidence la totalité des éléments contenus dans ce concentré ainsi que sa composition chimique

La totalité des éléments contenus dans le concentré précédent et la composition chimique ont été analysés par analyse chimique de fluorescence X.

L'analyse granulométrique par rayon laser a révélé trois principales populations : une importante population représentée en moyenne par la granulométrie 6.468 μm , une population en quantité non négligeable, apparaît dans le domaine 15 à 30 μm et une population très fine en faible quantité centrée sur 0,7 à 1,5 μm .

Par ailleurs, la surface spécifique des particules obtenue par diffraction laser est de 3323 cm^2/g .

Le concentré de blende obtenu est calciné à 950°C, la calcine est dissoute en milieu acide sulfurique (185g/l).

Les essais d'électrodéposition du zinc à différents temps d'électrolyse à partir de la solution mère ont donné des rendements faibles et qui diminuent en fonction du temps. Le dépôt issu de l'électrolyse de la solution de base observé par le microscope optique, montre qu'il existe des sites préférentiels pour le zinc ainsi que pour le fer. Le dépôt de zinc est rugueux, cette rugosité est provoquée par la réaction de corrosion du au dégagement d'hydrogène.

Les essais d'électrodéposition du zinc réalisés à partir de la solution lixiviée présentent un potentiel d'équilibre stable. Le dépôt obtenu est plus compact, malgré la diminution d'impuretés métalliques plus nobles que le zinc, ce qui mène à la formation des micro piles galvaniques (Ni-Zn), (Cu-Zn), (Cd-Zn)..., qui provoquent une légère dissolution de zinc manifesté par un dégagement d'hydrogène. La rugosité observée dans ce cas, est moins intense que précédemment.

. L'ajout de l'acide amino-4 benzène sulfonique à la solution lixiviée améliore la morphologie de dépôt et rend sa structure plus dense. Cela peut être interprété par l'adsorption de l'adjuvant sur l'électrode de travail qui engendre un freinage de la réaction de dégagement d'hydrogène.

Ce travail consiste à caractériser le minerai par différentes méthodes physico- chimiques pour en identifier les principaux minéraux, leurs teneurs et la maille de libération des espèces valorisables, les conditions optimales de flottation de la blende et de la galène, les essais de lavage nous ont permis de confirmer qu'on pourra obtenir des concentrés répondant aux exigences industrielles.

BIBLIOGRAPHIE

1. J. DUCHAUSSOY, *Le zinc*, Que sais je, Paris, 1965.
2. M. DARCY, *Métallurgie du zinc*, Technique de l'ingénieur, M2270, 1988.
3. J. Levasseur, *le zinc propriétés et application*, Matériaux et techniques, n° 6-7, 1993.
4. P. Dreuille, *Zinc*, Technique de l'ingénieur, M 458, 1983
5. J. PERRIN et F. WILMOTTE, *Métallurgie du plomb*, Technique de l'ingénieur, M2 II, PM510, 1975.
6. M. LHERAUD, *le plomb*, Que sais -je, Paris 1974.
7. G. ALTHABEGOITY, *Métallurgie du plomb*, Technique de l'ingénieur, M2264 1982.
8. P. BLAZY, *Introduction à la métallurgie extractive*, Technique de l'ingénieur M2230, 1997.
9. R. Muller, *Le marché du zinc vers l'an 2000 : les ressources, l'offre et la demande*, Fonderie, Fondeur d'aujourd'hui, vol. 141, pp 27-33, 1995.
10. P. Blazy, *La métallurgie extractive des métaux non ferreux*, Société Industrielle Minérale, Mines et Carrière, vol. 87, pp 30-42, 1989.
11. H. Holly, *Minéral facts and problems : Zinc*, U.S. Bureau of Mines, Bull. 975, pp 453-465, 1985 .
12. D. A. Cranstone, *importance of complex sulfides to the future*, *Complex Sulfides*, TSM. AIME, Fall Extractiive Meeting, Ed. Zunkel, vol 84, pp 189-201, 1989.
13. A. Zunkel , *Preface complex sulfides* , Ed. Zunkel, TSM. AIME, Fall Extractive Meeting, San Diego, vol 87, n° 522 , pp 3-5, 1990.
14. E. M. Yates, *Zinc, Market Turns to Deficit, minerals in demand, mineral production*, Engineering Mining Journal, vol 196 n° 3, pp 39-42, 1995
15. R. B. Foster, *sulfur-supliers Welcome Rebound in demand, minerals production*, Enginneering Mining journal, vol 196 n°3, pp 69-73, 1995.

16. J.M.Cases, *Finely disseminated complex sulfide ores*, Conf. Rome, Mineral. Metal., pp 78-85. 1987.
17. P.Blazy, *valorisation des minerais*, P.U.F, pp 249 –253, 1970.
18. P. Parsonage, *the recovery of phosphate from carbonaceous gangue by selective magnétic coating . A novel method of mineral separation by control of surface properties*. XV th International Mineral processing Congress. Cannes, Tome III, pp.347- 356, 1985.
19. V.I. FURSTENAU et T.W. HEALY, *Adsorptive Bubble séparation process*, Lemlish Ed, Academic Press, New-York, 1976.
20. P. Blazy, E. Jdid, *Flottation – Aspects pratiques, Technologies de l'eau*, Technique de l'ingénieur, J3360. 2000.
21. M.Bounouala, *caractérisation et traitement Physico- chimique de minerai sulfuré de chaabet el hamra Ain Azal/ Setif*. Thèse de doctorat d'état, Annaba, 2000.
- 22.I .W.Wark, A.B.Cox, *Zunkel*, Trans.AIME, vol. 134, pp 89 –91, 1973
23. A.M. Gaudin, W. Charles, *Flotation*, Trans. AIME, , vol. 196, , pp 142 –145. 1953.
24. S.ECHITOUR, *chimie physique des phénomènes de surface*, Edition O.P.U. Alger 1979
- 25 . G.Berglund, *Pulp chemistry in sulfid minéral flottation*,International Journal of Mineral Processing, vol 33, pp 1-19, 1991.
26. X-huai Wang, K.S.Eric Forssberg, *Mécanism of pyrite flotation with xanthate*, Internatonal Journal of Mineral Processing, vol 33, pp 275-290, 1991.
27. I. Persson, P. Persson, M. Vali, S. Fozo and B. Malmensten. *Reactions on sulfide mineral surface in connection with xanthate flotation studied by diffuse reflectance FTIR spectroscopiy, atomic absorption spectrophotometry and calorimetry*, Internatonal Journal of Mineral processing, vol 33, pp 67-81, 1991.
- 28 S.Chandler, *Oxidation/reduction effects in depression sulfide minerals*, Minerals and Metallurgical Processing, pp 42 –48, 1985.
- 29 I.N.Plaksin, S.P.Zaitseva, G.A.Myasnikova, *Inst.of Mining and Metallurgy Trans.*, vol 67, 1987.

- 30** A.M.Gaudin , *flottation*, Mc Graw-Hill BookInc.Co. New- York.1957.
- 31** V.Y.Hainman, O.S. Bodganov, A.K.Bodnek et N.A.Janis, *Mineral Dressing Congress*, Trans.Inst, pp. 479 Stockholm, 1958.
- 32** J.L.Polgaire, *The interactive effect of flowsheet design on beneficiation of complex sulfide ores*, revue de la société de l'Industrie Minérale, Mines et Carrières, Les Techniques, vol. 76, pp 85 –93, 1994.
- 33.** S.Kongolo, J.M. Cases, *Valorisation des minerais sulfurés complexes finement divisés par flottation différentielle*, compte rendu de fin d'étude financée par la C.E.E., Contrat n° 20 –79 MPPF, pp. 10 . 1982.
- 34.** V.Volker, *Paramètres Influent en flottation*, Thèse, Institut des traitements des minerais de Clausthal-Zellerfeld, RFA, 1979.
- 35.** V.Saverov, *Rapport sur les résultats des travaux de recherche, Evaluation du gisement d'oued Amizour*, O.R.G.M, 1993, Algérie.
- [36]. E.K.Corneille, *Préparation des Minerais*, Edition DEROUAUX, Liege, Belgique, 1973.
- [37]. P.Perroud, E. Wenger, E.Magnan, *Les Minéraux de Duranus*, Schweizer Strahler, Vol 8, 5, pp 216- 230, 1989.
- [38]. H. Sarp, P. Perroud,. *La gérminite $Cu_2As_2O_7 \cdot 3H_2O$ Un nouveau minéral de la mine de Cap garonne*, Var , France. Schweiz. Mineral. Petrogr .M/TT. VOI 70, pp 309- 314, 1990.
- [39] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, C. Fiori, E.Lifshin, *Scanning electron microscopy an X-Ray microanalysis*, Plenum Press, Kluwer Academic/Plenum Publisher 2003.
- 40.** M. HOENIG, S. DUPIRE et R. WOLLAST, *L'atomisation électrothermique en spectroscopie d'absorption atomique et son application dans les études d'environnement*, Cebedoc, Liège 1981.
- 41 .** M. PINTA, *spectroscopie d'absorption atomique* , Ed Masson, Paris 1980.
- 42.** L. MAHTOUT, D.MERABET, *Caractérisation du minerai Pb/Zn, Mine Amizour*, 4ème congrès de la S.A.C ,13-15, Tlemcen, Mai 1997.

- 43 . H.Hammache, B.Saidani , D.Merabet,** Caractérisation physico-chimique du minerais Pb/Zn, mine d'Amizour, 4ème congrès de la S.A.C , Tlemcen, 13-15 Mai 1997.
- 44 P.Picot, Z. Gehane,** *Atlas des Minéraux Métallique*, Mémoire du bureau de recherches Géologiques et minières n° 90 , 1977.
- 45 L . Mahtout , D. Méréabet, P.Gaudon ,** Etude et enrichissement du minerais Pb/Zn par flottation, Conférence Internationale sur le Génie des Procédés, Béjaia, 28-30 Octobre 2007.
- 46. L. MAHTOUT , D..MERABET** *Caractérisation du minerais plombozincifère d'Amizour en vue d'un enrichissement par flottation*, les Techniques de l'Industrie Minérale n° 22, 2004.
- 47. M.Bounouala,** *caractérisation du minerais sulfuré de chaabet el hamra en vue d'un enrichissement par flottation* , Annales de chimie, sciences des Matériaux, vol 25 n°8 pp 635-643, 2000.
- 48. D. MERABET L.MAHTOUT,** *Essais d'enrichissement par flottation du minerais blombo_zincifère d'Amizour*, Chronique de la recherche minière n°535, pp 59-64, 1999.
- 49. C.GARNIER, R. MERMILLON,** *Physicochimie des interfaces “ Mécanismes d'interaction solides liquide*, Thèses, France, 2004. Paris.
- 50. J.RALSTON, T.WHEALY,** *Activation of zinc sulfide with Cu, Cd , Pb Activation in weakly acidic media*, Int.J.Mineral Process. pp 175 -201, 1980,
- 51. J.F. Gates, L.K.Jacobsen,** *Principles of flottation Australian Inst., Min.Metall., Melbourne*, pp 102-105, 1975
- 52.] J. Charrier,** *Contribution à l'étude de la décomposition des minerais sulfurés dans l'air par 'analyse thermique pondérale*, Annales de la faculté des sciences de Toulouse, Tome 18, pp 97-160, 1954.France.

- 53.** M.Maja, N. Penazzi, R. Fratesi et G.Roventi, *Mass transfer correlation of removal of nickel by cementation onto rotating zinc disc in industrial zinc sulfate solutions*, J. Electrochem. Soc. Vol. 129 n°12, pp 26-95, 1982.
- 54.** M. Fouletier, J.B. Mathieu et P. Noual, *les application de l'électrochimie à l'hydrométallurgie*, Pluradis, Paris 1980.
- 55.** L.ANTROPOV, *Electochimie Théorique*, édition MIR, 1979.
- 56.** G.MILLAZO, *Electrochimie Application industrielle*, Edition DUNOD, 1989.
- 57.** I.W.WARK, *The influence of nickel ions and triethylbenzylammonium chloride on the electrowinning on zinc from sulfate electrolytes containing manganese ions*, Journal of Applied Electrochemistry, vol 24, pp 467, 1980
- 58.** C.VERGE, *Le comportement de l'Aluminium et ses alliages*, Edition DUNOD, 1980
- 59.** D.J. MACKINNON, J.M. BRANNENET et P.I FENN, *Characterization of impurity effects in zinc electrowinning from industrial acid sulfat*, Journal of Applied Electrochemistry 17, pp 1129-1143, 1987.
- 60.** C.CACHET, R.WIART, *Zinc deposition and passivated hydrogen evolution in highly acidic sulfate electrolytes*, Journal of Applied Electrochemistry vol 14, pp 467, 1990.
- 61.** T.BIEGLER et E.J.FRAZER, *The coulombic efficiency of zinc electrowinning in high purity synthetic electrolytes*, Journal of Applied Electrochemistry vol 16, pp 654 - 662, 1986.
- 62.** G. FABRICIUS, K. KONTURI et G. SUNDHULM, *Kinetic and morphological investigation of copper electrodeposition from sulfate electrolytes*, Electrochemical. Acta, vol 39 n° 16, pp 23-53, 1994.
- 63.** J. BESSON, *Précis de Thermodynamique et e cinétique électrochimique*, Edition Marketing, pp 515, 1984. Paris.
- 64.** D.J.MACKINNON, R.M.MORRISSON, J.E MOULAND et P.E. WARREN. *The effects of Dowfroth, antimony and Saponin on zinc electrowinning from Kidd Creek electrolyte*, Journal of Applied Electrochemisry,. Vol 23, pp 213, 1991

65. G.FABRICIUS, K.KONTTURI et G.SUNDHULM, *Inhibitive effect of benzotriazole on copper surfaces*, *Electrochemical .Acta*, vol.47, p 191, 2001.

66.R.WIART, C.CACHET, CHR.BOZHKOV, S. RASHKOV, *On the nature of the induction period during the electrowinning of zinc from nickel containing*, *Journal of .Applied Electrochemistry*, Vol 20, pp 381, 1990.

ANNEXES

Annexe I

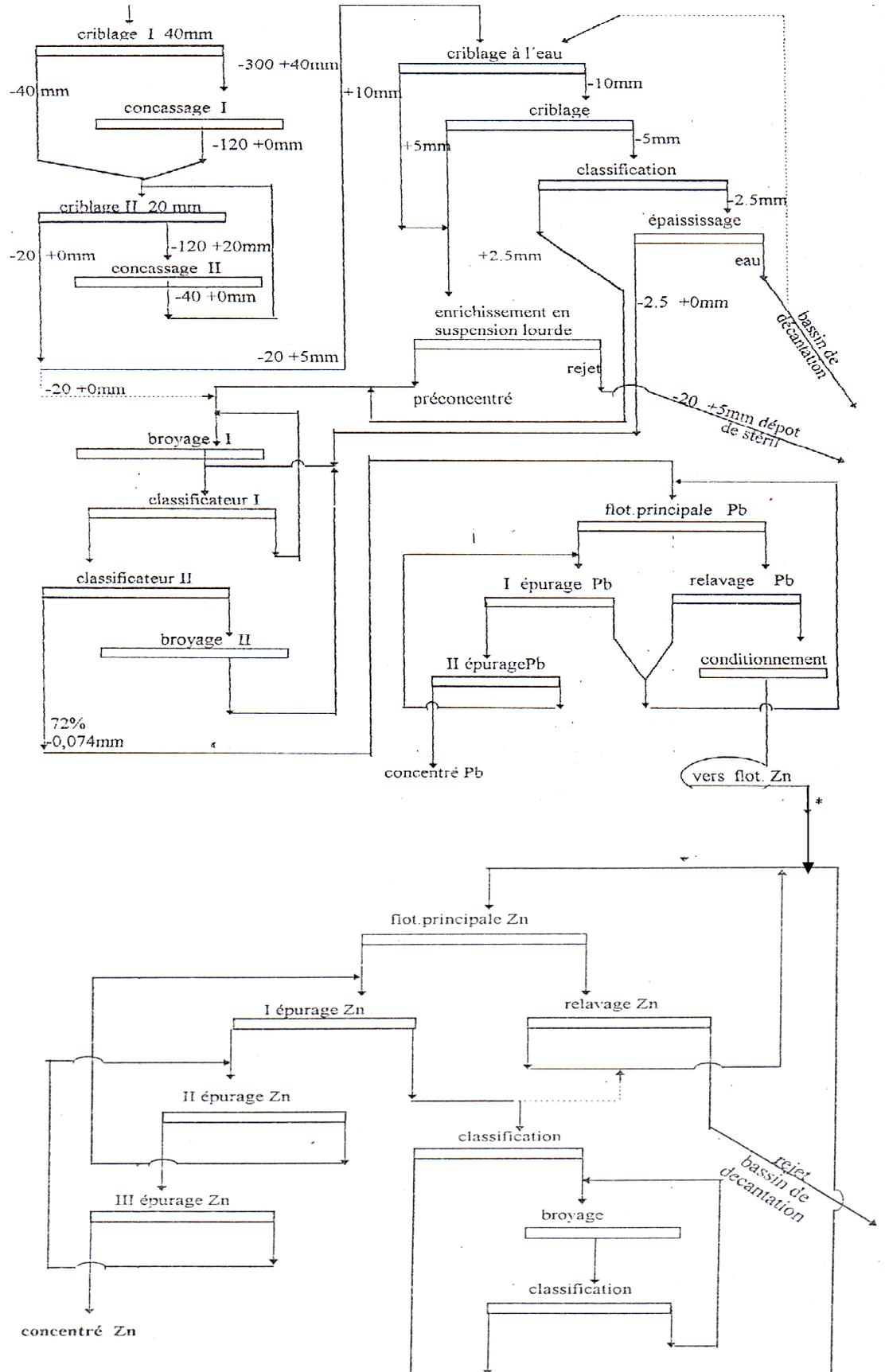


Figure I-2 : Schéma linéaire de traitement et de flottation du Minerai de kherzet youcef.

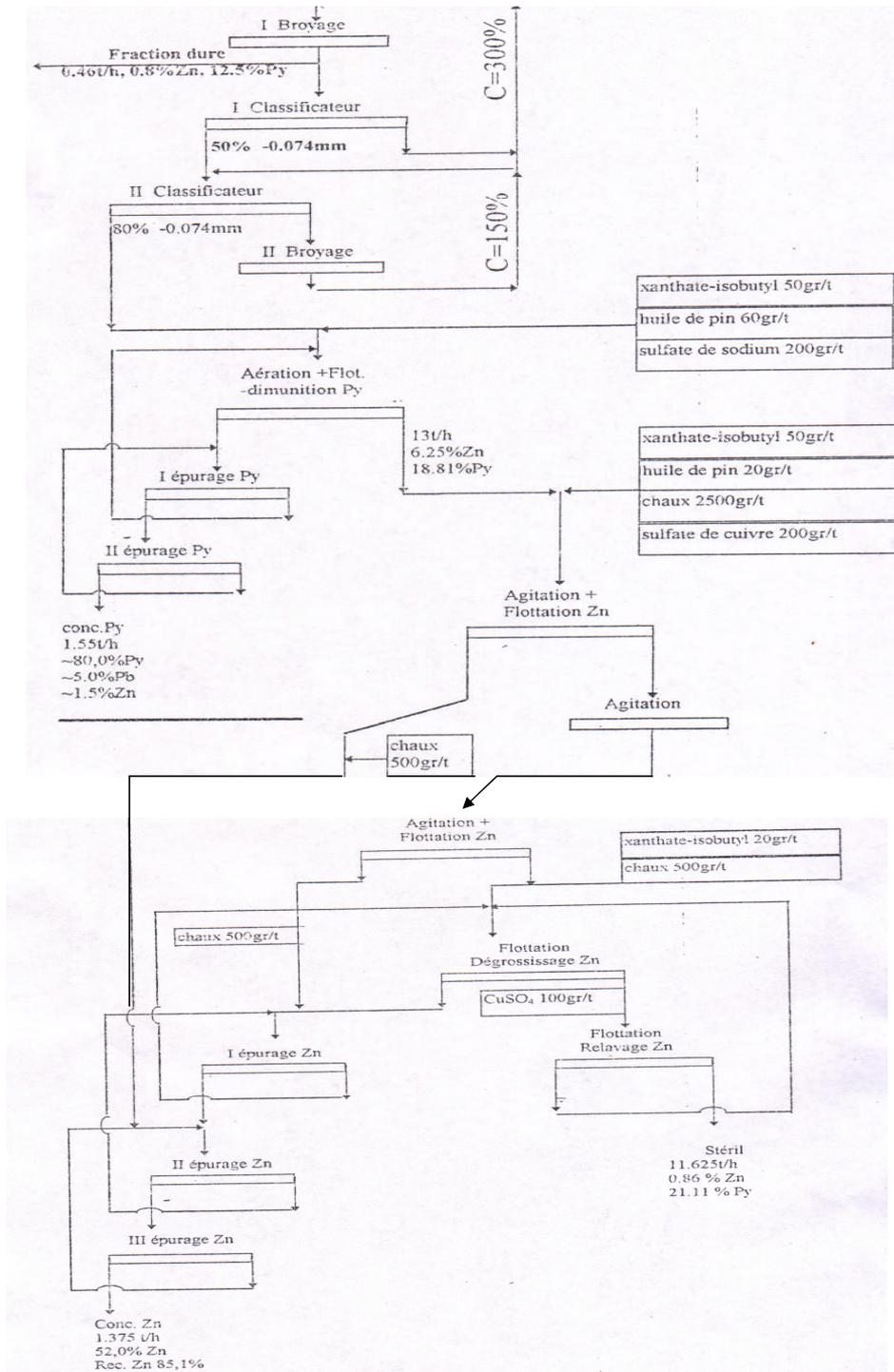


Figure I-2 : Schéma linéaire de traitement et de flottation du Minéral de Chaabet El Hamra.

Coefficients de variation en plomb et en zinc des différents sondages.

Distribution des teneurs

le tableau I regroupe les coefficients de variation en Pb des sondages du gisement. Le tableau II récapitule les coefficients de variation du Zn dans les différents sondages du gisement

Tableau. I : Les coefficients de variation en Pb des sondages du gisement.

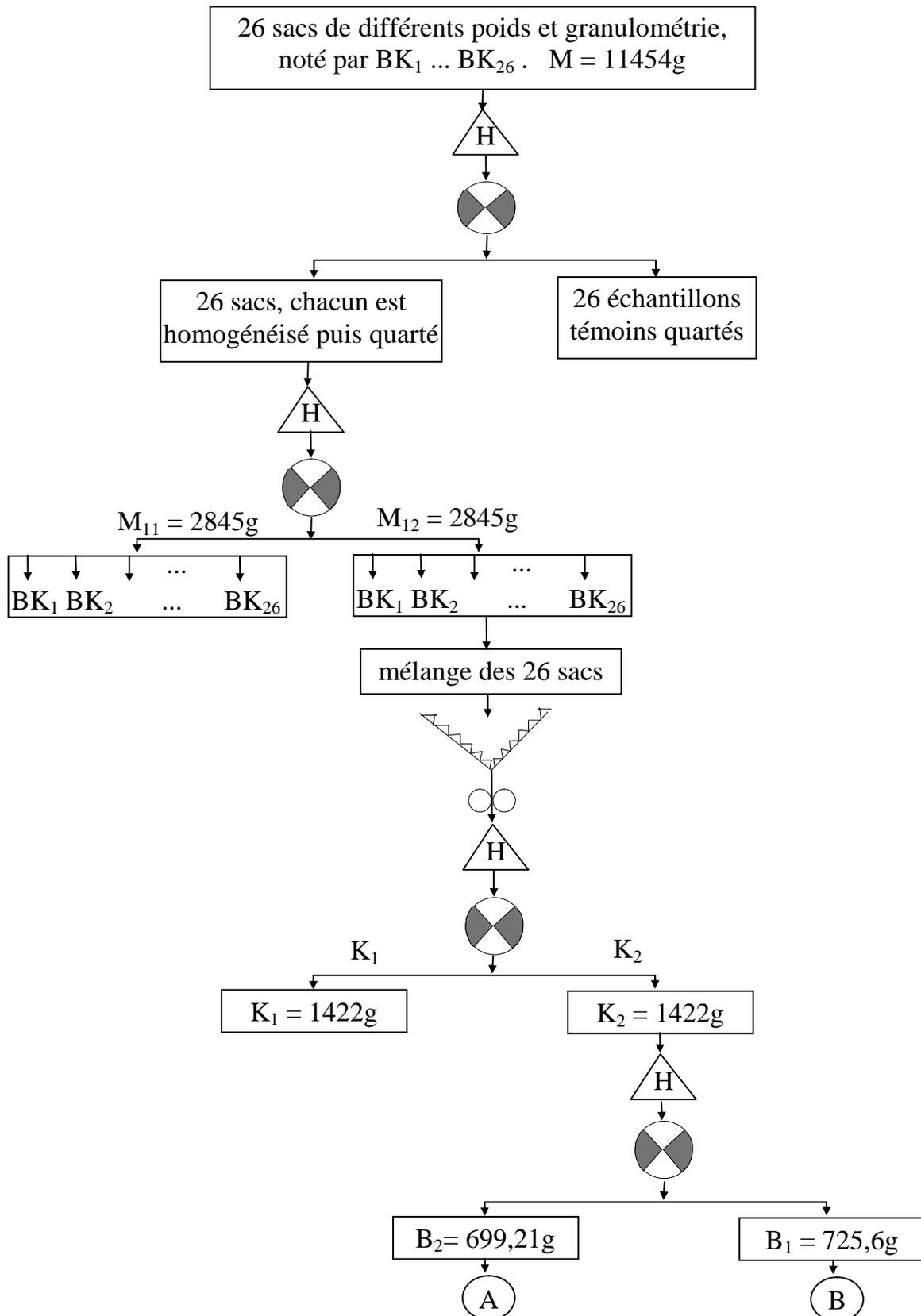
Sondages N°	teneurs moyennes du Pb en %	écart type σ	coefficient de variation V en %
55	0,533	0,310	58,1
63	2,76	1,517	54,84
64	1,547	1,425	97,80
66	1,138	1,486	130,5
68	2,949	3,319	112,54
69	0,738	0,767	103,9
73	0,18	0,136	75,5
75	0,337	0,19	58,4
76	0,587	0,479	81,6
78	0,795	1,083	136,22
79	2,221	2,985	134,3
80	0,243	0,154	63,6
81	0,385	0,361	93,7
82	0,652	0,290	44,44
90	0,609	0,698	114,6
93	0,137	0,108	78,8
94	0,431	0,265	61,4
95	1,160	1,131	97,5
97	0,497	0,479	96,3
98	1,322	2,449	185,2
100	2,750	4,109	149,4
102	2,750	4,109	149,4
104	0,693	0,855	123,5

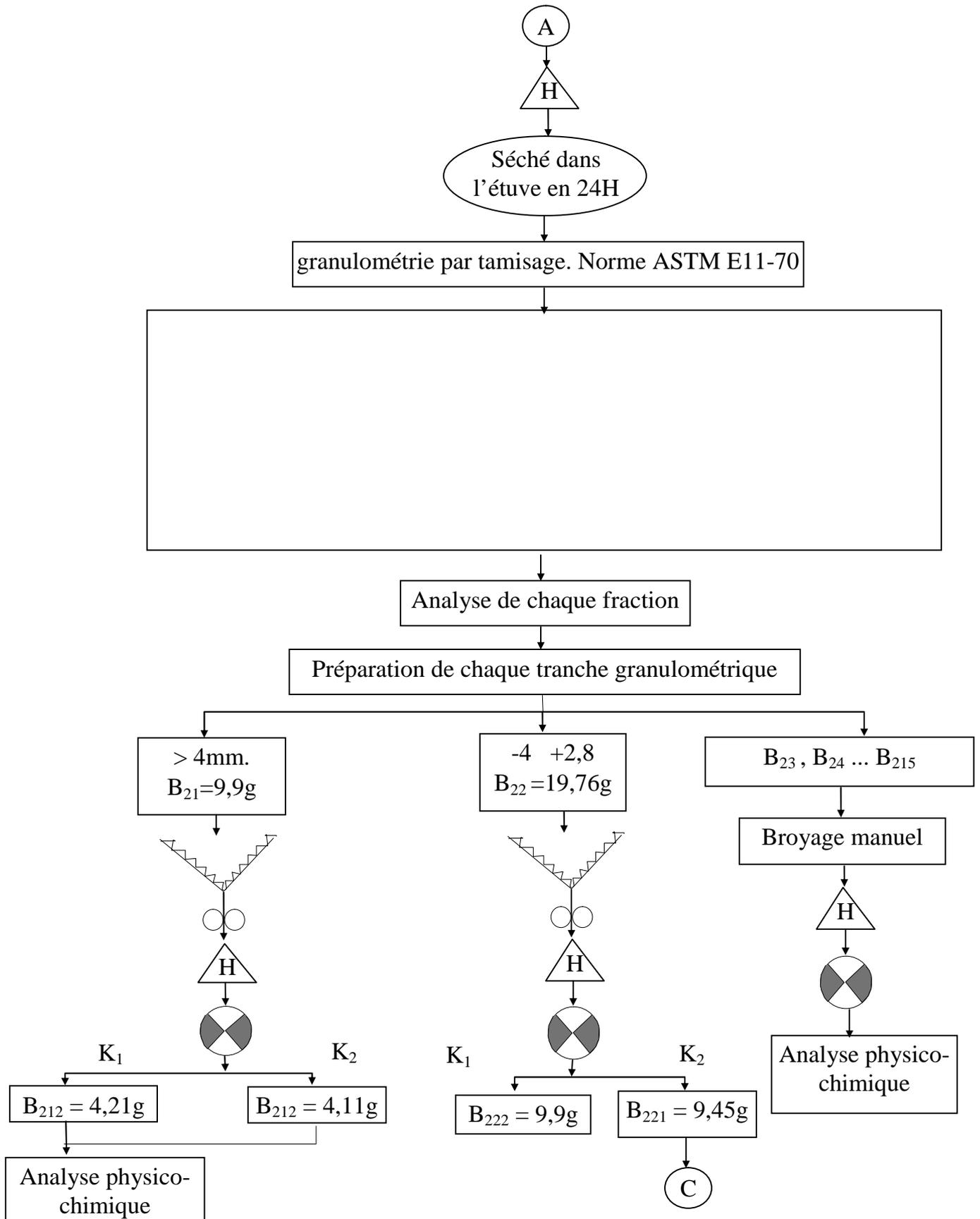
Tableau II : Coefficients de variation du Zn dans les différents sondages du gisement.

N° sondages	teneurs moyennes en Zn, %	écart type σ	$V = \frac{\sigma}{\bar{X}}$ en %
55	5,608	3,354	59,8
63	4,008	1,095	27,3
64	7,758	10,187	131,3
66	5,112	5,113	100,0
68	8,107	7,034	86,7
69	5,505	4,294	78
73	3,339	2,430	72,77
75	2,923	1,725	59,01
76	5,36	4,747	88,5
78	5,354	6,052	113
79	8,18	6,294	77
80	2,301	1,010	43,89
82	4,3125	0,778	18
90	4,753	3,866	81,21
93	2,755	0,791	28
94	3,730	1,557	41,73
95	8,178	4,625	56,54
97	4,961	3,669	73,95
98	6,165	4,853	78,7
100	6,959	4,869	69,96
102	9,37	6,596	70,37
104	3,792	2,2307	58,82

Annexe II

Schéma de préparation mécanique des échantillons.





SchémaIII-1 : Schéma de réduction des échantillons

Annexe III

Schéma de dissolution de la calcine :

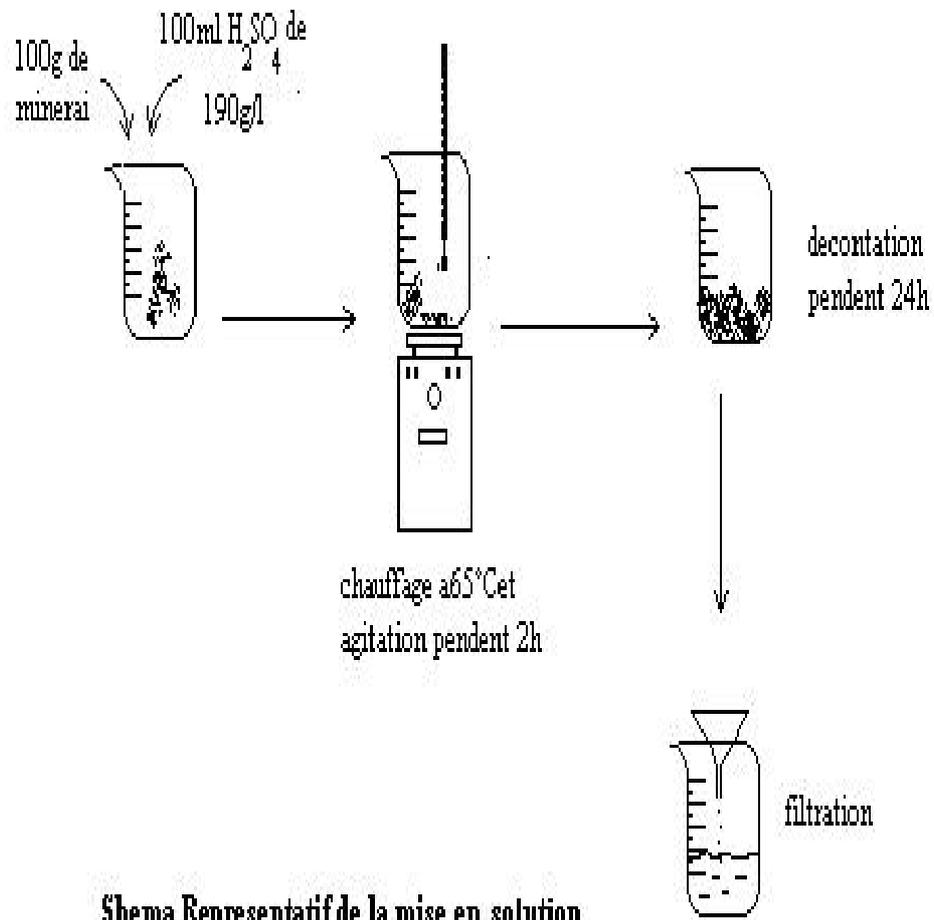


Schéma 2 : Schéma de dissolution de la calcine :

Schéma représentatif de la lixiviation acide et neutre

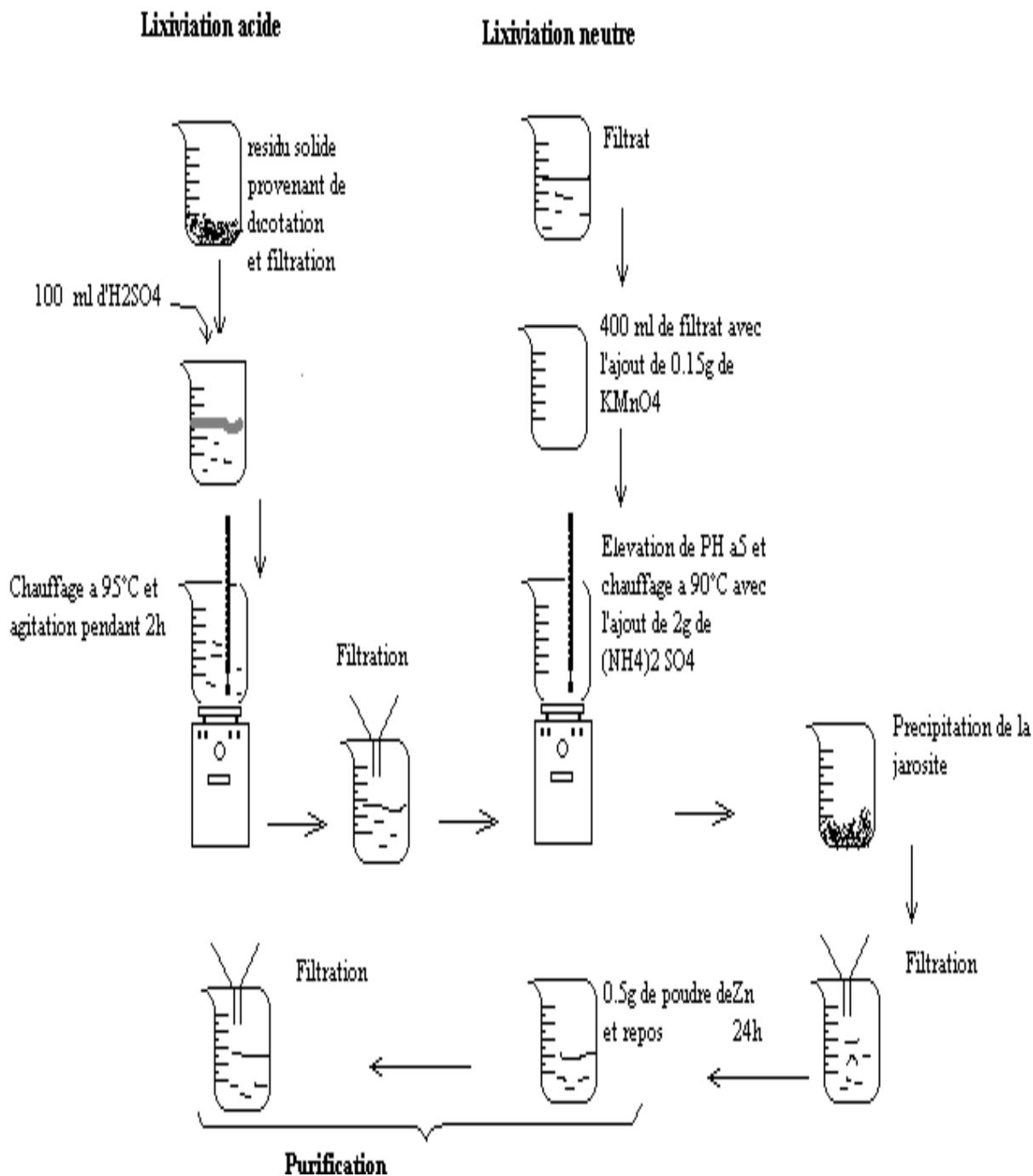


Schéma 3: Schéma représentatif de la lixiviation acide et neutre.

Liste des figures par chapitre

Chapitre I

Figure I-1 : Schéma montrant l'angle de contact entre une bulle d'air et la surface d'un solide dans un liquide donné.....	14
--	----

Chapitre II

Figure II-1: Valeurs du pH critique de flottation de la pyrite, galène et blende.....	21
Figure II-2: Schéma relatif au mécanisme de collection des particules minérales par les bulles d'air.....	22
Figure II-3 : Effet du pH sur la flottation de la blende et la pyrite activées par les sulfate de zinc.....	24

Chapitre III

Figure III-1 : Carte d'indice de prospection.....	34
Figure III-2: Position du massif Amizour dans le contexte structurale du nord algérien.....	35
Figure III-3 : Projection sur le plan horizontal du gisement de Oued Amizour.....	36
Figure III-4 : Coupe géologique schématique du gisement d'Amizour, avec position de quelques sondages.....	37
Figure: III-5 : Présentation des sondage en fonction des teneurs maximales de Pb et Zn.....	40

Chapitre IV

Figure IV-1 : Schéma de traitement du minerai brut.....	43
Figure IV-2 : Courbe d'analyse granulométrique et chimique.....	45
Figure. IV-3 : Diffractogramme X du minerai Pb-Zn tout venant d'Amizour.....	63
Figure IV-4: spectre de diffraction X d'un échantillon représentatif sondage 94.....	64
Figure IV-5 : spectre de diffraction X d'un échantillon représentatif sondage 100.....	65
Figure IV-6 : spectre de diffraction X des tranches granulométriques d'un échantillon représentatif.....	65
Figure IV-7 : Analyse par FX d'un minerai tout venant.....	66
Figure IV-8 : Analyse par FX d'un minerai tout venant (échantillon témoin)	67
Figure. IV-9 : Spectre infrarouge de minerai Pb-Zn d'Amizour.....	70
Figure IV-10: Spectre infrarouge de minerai Pb-Zn d'Amizour.....	70
Figure IV-11: Spectre infrarouge de minerai Pb-Zn d'Amizour sondage 90, 94, 100,102.	71
Figure IV-12 : Thermo gramme de minerai Pb-Zn.....	72
Figure IV-13 : Thermo gramme de minerai Pb-Zn d'Amizour.....	73

Figure IV-14 : Chromatogramme CPG/MS de minerai Pb-Zn.....	73
--	----

Chapitre V

Figure V-1: cellule de flottation.....	76
Figure V-2 : Schéma Représentatif d'un essai de flottation.....	77
Figure V-3 :Schéma de flottation différentielle.....	81
Figure V-4: Teneur et récupération en fonction du temps de flottation.....	83
Figure V-5 :Teneur et récupération en fonction de la quantité de collecteur	84
Figure V-6: Teneur et récupération de plomb en fonction du pH.....	85
Figure V-7: Teneur en zinc et récupération en fonction en fonction du temps de flottation.....	87
Figure V-8:Teneur et récupération en Zn en fonction de la concentration de l'activant.....	88
Figure V-8 : Teneur et récupération en fonction de la concentration du collecteur.....	90
Figure V-9 Teneur et récupération du zinc en fonction de pH.....	91
Figure V-10 : Teneur et récupération en zinc en fonction de pH.....	92
Figure V-11 : variation du taux de récupération de plomb et zinc en fonction de la quantité de minerai en gramme	94
Figure V-12 : Protocole de flottation sélective Pb-Zn d'Amizour.....	95
Figure V-13 : Schéma Représentatif de l'essai d'épuration.....	97
Figure V-14: Spectre de diffraction X du concentré de blende obtenu à pH=10.....	99
Figure V-15 : Spectres de diffraction X des concentrés obtenus à pH=8, 10 et 11,6.	99
Figure V-16 : Teneurs des éléments de la poudre minérale du concentré à pH =10.....	100
Figure V-17 : concentré de flottation obtenu par ajout de 3ml d'iso butyle xanthate de potassium.....	100
Figure V-18 : concentré de flottation obtenu par ajout de 6 ml d'isobutyle xanthate de potassium	101
Figure V-19 : Spectre de diffraction X du concentré épuré.....	101
Figure V-20 : Spectre du concentré de galène obtenu à pH = 9.....	107
Figure V-21 :Thermogramme ATG des concentrés de sphalérite à pH = 10 et 11.....	108
Figure V-22 : Thermogramme ATG du concentré de blende épuré.....	108
Figure V-23 :Spectres de fluorescence X du concentré de zinc obtenu par flottation.....	109
Figure V-24 : spectres de fluorescence X du concentré de galène.....	111
Figure V-25 : Analyse granulométrique par diffraction laser du concentré de zinc.....	112

Chapitre VI

Figure VI-1 : efficacité du courant en fonction du numéro atomique.....	123
Figure VI-2 : Cellule d'électrolyse.....	129

Figure VI-3 : dispositif expérimental de mesure potentiodynamique potentiostatique galvanostatique	131
Figure VI-4 : Evolution de la tension d'électrolyse du zinc en fonction du temps (solution mère).....	133
Figure VI-5: Evolution de la tension d'électrolyse du zinc en fonction du temps (solution mère + A-A4-B-S).....	134
Figure VI-6 : Evolution de la tension d'électrolyse du zinc en fonction du temps (solution lixiviée).....	135
Figure VI-7 : Evolution de la tension d'électrolyse du zinc en fonction du temps (solution lixiviée + A-A4-B-S).....	136
Figure VI-8 : Rendement de dépôt de zinc en fonction du temps.....	138

Annexe I

FigureI-2 : Schéma linéaire de traitement du minerai Pb/Zn gisement de kherzet youcef.....	150
Figure I-3 : Schéma linéaire de traitement du minerai Pb/Zn gisement de kherzet youcef.....	151

Liste des tableaux par chapitre

Chapitre I	
Tableau I-1 : Teneurs moyennes des amas sulfurés.....	9
Tableau I-2 : Minéraux pouvant être séparés par la technique de flottation.	15
Chapitre II	
Tableau II-1 : Produits de solubilité des complexes alkylxanthates et alkylthiophosphates de zinc, argent, et de cuivre	20
Tableau II-2 : Principaux collecteurs des minéraux sulfurés (R : radical aliphatique).....	20
Tableau II-3 Caractérisation moyennes admises et teneurs moyennes obtenues à partir des amas sulfurés complexes.....	29
Chapitre III.	
Tableau III-1 : Minéraux essentiels et secondaires hypogènes et supergènes.....	39
Tableau III-2: minéraux rares Hypogènes et Supergènes.....	39
Tableau. III-3:Teneurs maximales en Pb et Zn en fonction des sondages	40
Chapitre IV	
Tableau IV-1 Résultat de l'analyse granulométrique par tamisage.....	45
Tableau IV-2 : Présentation des teneurs en Pb, Zn, Cu, Cd, Ag en fonction des profondeurs pour le sondage 90.....	46 - 49
Tableau IV-3: teneur en zinc du minerai en solution dans les différents milieux d'attaque	50
Tableau IV-4 : teneur en zinc dans les différentes tranches granulométriques	50
Tableau IV-5 : humidité et perte au feu des différentes tranches granulométriques.....	52
Tableau IV-6 : Influence de la température de grillage et des réactifs d'attaque sur le degré de mise en solution du plomb et du zinc.....	53
Tableau IV-7 : composition chimique du minerai tout venant donnée par FX.....	68
Tableau IV-8 : Analyses chimique des classes granulométriques de l'échantillon broyé à 0,5 mm.....	68
Tableau IV-9 : Analyses chimique des classes granulométriques de l'échantillon broyé à 0,1.....	69
Chapitre V	
Tableau V-1 : Réactifs de flottation de la galène.....	76
Tableau V-2 : réactifs de flottation de la blende.....	77
Tableau V-3 : Essai de flottation sélective.....	79
Tableau V-4 : réactifs utilisés pour la flottation de la galène.....	82
Tableau V-5 : Influence du temps de flottation.....	83

Tableau V-6 : Influence de la quantité de collecteur.....	84
Tableau V-7 : Teneurs et taux de récupération en Pb en fonction du pH.....	85
Tableau V-8: Teneur et récupération de la blende en fonction du temps.....	86
Tableau V-9: Teneur et récupération du zinc en fonction de la concentration de l'activant.....	88
Tableau V-10 : Résultats relatifs à l'influence du collecteur.....	89
Tableau V-11 : Résultats relatifs à l'effet de pH.....	90
Tableau V-12 : Teneur et récupération en fonction de pH.....	91
Tableau V-13 : Conditions opératoires des essais de flottation (effet de dilution).....	93
Tableau V-14 : Résultats relatifs aux paramètres quantité de minerai.	93
Tableau V-15 : Constitution de l'échantillon à épurer.....	96
Tableau V-16 : Résultats de l'essai d'épuration.....	96
Tableau V-17 : Teneurs des éléments contenus dans la poudre minérale du concentré de flottation à pH = 8.....	103
Tableau V-18 : Teneurs des éléments contenus dans la poudre minérale du concentré de flottation à pH = 10.....	104
Tableau V-19: Teneurs des éléments contenus dans la poudre minérale du concentré de flottation à pH = 11,6	105
Tableau V-20: Teneurs des éléments contenus dans la poudre minérale du concentré de flottation épuré.....	106
Tableau V-21 : Composition chimique du concentré de sphalérite (FX).....	110
Tableau V-22 : Composition chimique du concentré de galène (FX).....	110
Tableau V-23 : analyse granulométrique par diffraction laser.....	112

Chapitre VI

Tableau VI-1 : Résultats d'analyse de la solution mère (100g/l).....	132
Tableau VI-2 : Résultats d'analyse de la solution mère après électrolyse.....	132
Tableau VI-3 : Résultats d'analyse de la solution mère avec l'ajout de 10^{-4} M de l'A.A ₄ B.S après l'électrolyse.....	134
Tableau VI-4 : Résultats d'analyse de la solution lixiviée.....	135
Tableau VI-5 : Résultats d'analyse de la solution lixiviée après électrolyse.....	136
Tableau VI-6: Résultats d'analyse de la solution lixiviée avec l'ajout de 10^{-4} M d' A.A4. B.S.....	137
Tableau VI-7: Résultats du rendement en fonctions du temps (solution mère).....	138
Tableau VI-8: Résultats du rendement en fonctions du temps (solution mère) avec ajout de A.A4.B.S).....	138

Tableau VI-9 : Résultats du rendement en fonction du temps (solution lixiviée)	138
Tableau VI-10 : Résultats du rendement en fonctions du temps (solution lixiviée) avec l'ajout de l'A.A4.B.S).....	138

Liste des photos prises aux microscope métalographique ou microscope

Chpitre III	
Photo III-1 : Vue de la galène au microscope optique.....	54
Photo III-2 : Association de la galène et de la pyrite.....	54
Photo III-3 : Vue de la blende au microscope optique	54
Photo III-4 : association de la blende , galène et quartz.....	54
Photo III-5 : Association des carbonates et de la pyrite.....	55
photo III-6 : Corrosion du quartz remplacé par la blende.....	55
Photo III-7 : remplacement de galène par des carbonate.....	55
Photo III-8 : association de la pyrite, marcassite, galène et la barytine	55
Photo III-9 : Micrographie de l'échantillon prise au MEB (minerai Pb/Zn) Montrant la présence du quartz	56
Photo III-10 : micrographie prise au MEB montrant la présence de la barytine	57
Photo III-11: micrographie prise au MEB montrant la présence de la calcite	58
Photo III-12: micrographie prise au MEB montrant la présence des grains fins de blende.....	59
Photo III-13 : micrographie prise au MEB Présence des grains de la blende a des dimensions importantes.....	60
Photo III-14 : Micrographie prise au MEB montrant l'enrobage de la pyrite dans la galène.....	61
Photo III-15 : micrographie de l'échantillon montrant la présence de la galène.....	62
Chapitre V	
Photo V-1: micrographie du concentré de blende pH = 8 au microscope électronique à balayage.....	102
Photo V-2 micrographie du concentré de blende pH = 10 au microscope électronique à balayage	103
PhotoV-3:micrographie du concentré de blende pH=11,6 au microscope électronique à balayage.....	104
Photo V-4: éléments contenus dans la poudre minérale du concentré épuré.....	106
Chapitre VI	
Photo VI-1 : vue microscopique du dépôt de zinc obtenu par électrolyse de la solution de base.(solution mère).....	140
Photo VI-2 : vue microscopique du dépôt de zinc obtenu par électrolyse de la solution lixiviée	140
Photo VI-3: vue microscopique du dépôt de zinc obtenu par électrolyse de la solution lixiviée + l'ajout de l'inhibiteur.....	141

الملخص

يعتبر منجم **Pb /Zn** أميزور أكبر منجم في الجزائر، فلزه يتكون أساسا من معدن كبريت الزنك (ZnS) كبريت الرصاص (PbS) مع بعض عناصر قليلة الكمية كالكا دميوم و التالسيوم و النحاس . ان دراسة فلز هذا المنجم سمحت لنا بتحديد تركيبه المعدني و الكيميائي باستعمال بعض الطرق . هذه الطرق : الملاحظة تحت المجهر الضوئي و الالكتروني (MED) ، التحليل بانعراج أشعة X (DRX) ، تحليل باستشعاع X (FX) التحليل بمقياس طيف ضوء امتصاص ذري (SAA) .

إن الدراسة الفيزيائية و الكيميائية لهذا الفلز بينت لنا وجود المعادن الصالحة (كبريت الزنك و الرصاص) و تحديد تركيزهما بجانب معادن غير صالحة.

إن تجارب تعويم كبريت الزنك و كبريت الرصاص ذو قيم مختلفة ال pH (وقت تعويم، تركيز المجمع، تركيز النشاط) مكنت من تحديد الشروط المثالية لتعويم هذه المعادن.

إن أطيف انعراج أشعة X لمركبات كبريت الزنك الناتجة عن $pH = 10.8$ و 11 بينت وجود كبريت الحديد بكثرة في هذه المركبات ثبتت بتحليل (EDXRS) .

ان تجربة تصفية المركبات السابقة برقم الهيدروجين pH الوسط = 10 بين بوصول الى مركز يحتوي 47% من الزنك مع قليل من الحديد . إن التحليل بحرارة القياس الوزني (Thermogravimétrie) بينت أكسدة كبريت الحديد في المجال الحراري $426 - 541$ و أكسدة كبريت الزنك

بين المجال الحراري $576 - 721$.

RESUME

Le gisement poly-métallique d'Amizour est considéré l'un des plus grands gisements d'Algérie. Sa minéralisation est constituée principalement de la galène, de la sphalérite et de certains éléments en faibles proportions, tels que le cadmium, le thallium et le cuivre (1).

Les méthodes d'études largement utilisées ont été appliquées pour déterminer la composition minéralogique et chimique, que sont les observations au microscope optique et électronique à balayage (MEB) couplé à l'analyse X, et l'analyse par diffraction des rayons X (DRX), l'analyse par fluorescence X et par spectrométrie d'absorption atomique. La caractérisation physico-chimique de ce minerai a permis de mettre en évidence les minéraux utiles (blende et galène), leurs teneurs en éléments et les minéraux de gangue tels que le quartz, la calcite et la pyrite. Les essais de flottation de la galène et la blende à différents (temps de flottation, concentrations du collecteur, concentrations de l'activant et les valeurs de pH) ont permis de mettre en évidence les quantités optimales pour la flottation de ces minéraux. Les spectres de diffraction X des concentrés de sphalérite obtenus à pH 8, 10 et 11.6 révèlent la présence abondante de la pyrite confirmé par analyse semi quantitative EDXRS. La réalisation d'un essai de lavage des concentrés précédents à $pH = 10$ permet d'obtenir un concentré atteignant une teneur de 47% en zinc et renfermant très peu de pyrite. L'analyse thermogravimétrique des concentrés obtenus A $pH = 10$, révèle une perte de masse de 8 % dans l'intervalle de température $426- 541^{\circ}C$ attribuée à l'oxydation de la pyrite (8) et une perte de masse de 10% entre $586 - 731^{\circ}C$ attribuée à l'oxydation de la blende. A $pH = 11.6$, deux pertes de masse ont été remarquées, la première est de 7,5% entre $411- 541^{\circ}C$ et la deuxième est de 8% entre $576 - 721^{\circ}C$. Le thermogramme du concentré épuré révèle une perte de masse de 2% dans l'intervalle de température $449 - 504^{\circ}C$ (oxydation de la pyrite résiduelle) et une perte de masse de 13% entre $630 - 731^{\circ}C$ attribuée à l'oxydation de la blende. Les essais d'électrodéposition du zinc réalisés à partir de la solution lixiviée présentent un potentiel d'équilibre stable. Le dépôt obtenu est plus compact, malgré la diminution d'impuretés métalliques plus nobles que le zinc, mais on observe toujours la formation des micro piles galvaniques (Ni-Zn), (Cu-Zn), (Cd-Zn)..., qui provoquent une légère dissolution de zinc manifesté par un dégagement d'hydrogène.

Abstract

The Amizour lead-zinc deposit is considered as one of the largest polymetallic deposit in Algeria, is today in the final detailed exploration and evaluation phase. Its mineralization is mainly constituted by galena, sphalerite and some elements in small proportions as cadmium, thallium and copper

The studying methods largely used were applied to determine the mineralogical and chemical composition of this ore, which consist of the observations under the optical, the scanning electron microscopy analysis (SEM) Coupled with micro analysis (EDX) Energy dispersive X rays, X-rays diffraction (XRD) analysis and the atomic absorption spectrometry (AAS) analysis.

The physicochemical characterization of this ore allowed to make evidence of useful minerals (sphalerite and galena), their contents of elements and the gangue minerals such as the quartz, the calcite and the pyrite.

The flotation tests of galena and sphalerite at different parameters (flotation time, the collector concentrations, the activator concentrations and values of pH) made them possible to determine the optimal reagents concentrations for these minerals flotation.

The X-rays diffraction spectra of the sphalerite concentrates obtained at several pH (pH 8, 10 and 11.6) reveal the abundant presence of the pyrite confirmed by semi quantitative analysis EDXRS.

The realization of the washing test of the preceding concentrates At $pH = 10$ makes it possible to obtain a concentrate reaching a zinc grade (47%) and containing very little pyrite.

The thermogravimetric analysis of concentrates obtained A $pH = 10$, reveals 8% loss of mass in the interval of the temperature $426-541^{\circ}C$ allotted to the pyrite oxidation and 10% loss of mass between $586 - 731^{\circ}C$ allotted to the sphalerite oxidation. The thermogram of the purified concentrate reveals 2% loss of mass in the interval of the temperature $449 - 504^{\circ}C$ (the residual pyrite oxidation) and loss of mass of 13% between $630 - 731^{\circ}C$ allotted to the sphalerite oxidation.

The tests of electrodeposition of zinc realized from the lixiviated solution have a stable potential. The deposit obtained is more compact, but we always observe the formation of micro galvanic piles (Ni-Zn), (Cu-Zn), (Cd-Zn), etc..., which cause a smooth zinc dissolution expressed by the hydrogen reduction. .