

environnement et qualité de la vie

Possibilités de valorisation et réutilisation des déchets de l'industrie primaire du zinc et du plomb

environnement et qualité de la vie

Possibilités de valorisation et réutilisation des déchets de l'industrie primaire du zinc et du plomb

Corneille EK

en collaboration avec
J. FRENAY et A. MASSON
(Université de Liège)

RAPPORT FINAL

Service de l'environnement
et de la protection des consommateurs

Publié par:
COMMISSION DES COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES

Direction générale
« Information scientifique et technique et gestion de l'information »

Bâtiment Jean Monnet
LUXEMBOURG

AVERTISSEMENT

Ni la Commission des Communautés européennes, ni aucune autre personne agissant au nom de la Commission, n'est responsable de l'usage qui pourrait être fait des informations ci-après

Une fiche bibliographique figure à la fin de l'ouvrage

© CECA-CEE-CEEA, Bruxelles-Luxembourg, 1979

Printed in Italy

ISBN 92-825-0991-5

N° de catalogue: CD-NO-79-001-FR-C

TABLE DES MATIERES

SECTION 1 : TRAITEMENTS METALLURGIQUES ACTUELS POUR PLOMB ET ZINC ET LEURS CONSEQUENCES

*PREMIERE PARTIE : DESCRIPTION DES PROCEDES D'EXTRACTION
METALLURGIQUES EMPLOYES ACTUELLEMENT
DANS LES INDUSTRIES DU ZINC ET DU PLOMB*

CHAPITRE 1 : METALLURGIE DU ZINC

1.1 MINERAIS DE ZINC	4
1.2 CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DU ZINC	6
1.3 SCHEMA DES POSSIBILITES EN METALLURGIE EXTRACTIVE	6
1.4 PYROMETALLURGIE	7
1.5 HYDROMETALLURGIE	20
1.6 TENTATIVES NOUVELLES	29
1.7 BIBLIOGRAPHIE	31

CHAPITRE 2 : METALLURGIE DU PLOMB

2.1 MINERAIS DE PLOMB	33
2.2 CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DU PLOMB	34
2.3 SCHEMA DES POSSIBILITES EN METALLURGIE DU PLOMB	34
2.4 ELABORATION DU PLOMB PAR GRILLAGE ET REDUCTION	35
2.5 ELABORATION DU PLOMB PAR GRILLAGE ET REACTION	40
2.6 RAFFINAGE DU PLOMB D'OEUVRE	45
2.7 EVOLUTION DE LA METALLURGIE DU PLOMB ET TENDANCES NOUVELLES	50
2.8 BIBLIOGRAPHIE	52

CHAPITRE 3 : METALLURGIE EXTRACTIVE DES MIXTES PLOMB-ZINC

3.1 GENERALITES	54
3.2 REALISATION INDUSTRIELLE	55
3.3 BIBLIOGRAPHIE	59

*DEUXIEME PARTIE : APPLICATION DES PROCEDES METALLURGIQUES
EMPLOYES ACTUELLEMENT DANS LA C.E.E.*

CHAPITRE 4 : ALLEMAGNE (REPUBLIQUE FEDERALE)

4.1 USINE DE DUISBURG DE LA DUISBURGER KUPFERHUTTE	62
4.2 USINES DE LA METALLGESELLSCHAFT A.G.	83
4.3 RAFFINERIE DE PLOMB DE NORDDEUTSCHE AFFINERIE	86
4.4 USINES DE GOSLAR DE PREUSSAG A.G. METALL	90
4.5 USINE A ZINC DE PREUSSAG-WESER-ZINK	94
4.6 USINE A PLOMB DE PREUSSAG BOLINDEN	98
4.7 RUHT-ZINK A DATTELN	99
4.8 BIBLIOGRAPHIE	101

CHAPITRE 5 : BELGIQUE

5.1 USINE A PLOMB DE HOBOKEN, STE METALLURGIE HOBOKEN-OVERPELT	103
5.2 USINE A ZINC D'OVERPELT, STE METALLURGIE HOBOKEN-OVERPELT	123
5.3 USINE A ZINC DE BALEN, SOCIETE VIEILLE MONTAGNE	149
5.4 USINE A ZINC DE EHEIN-ENGIS, SOCIETE DE PRAYON	156
5.5 BIBLIOGRAPHIE	162

CHAPITRE 6 : FRANCE

6.1	USINE A ZINC D'AUBY, SOCIETE C.R.A.M.	164
6.2	USINE A ZINC ET A PLOMB DE NOYELLES-GODAULT, STE DE PENARROYA	180
6.3	USINE DE CALAIS, SOCIETE VIEILLE MONTAGNE	192
6.4	USINE A ZINC DE VIVIEZ, SOCIETE VIEILLE MONTAGNE	194
6.5	BIBLIOGRAPHIE	201

CHAPITRE 7 : GRANDE-BRETAGNE

7.1	USINE A ZINC ET PLOMB D'AVONMOUTH, COMMONWEALTH SMELTING Co	202
7.2	RAFFINERIE DE PLOMB DE NORTHFLEET, BRITANNIA LEAD	215
7.3	BIBLIOGRAPHIE	223

CHAPITRE 8 : ITALIE

8.1	USINE A ZINC DE PONTE NOSSA, AMMI SpA	227
8.2	USINE A ZINC DE PORTO MARGHERA, AMMI SpA	236
8.3	USINE A PLOMB DE SAN GAVINO, AMMI SpA	246
8.4	USINE A ZINC ET PLOMB DE PORTO VESME, AMMI SARDA	252
8.5	USINE A ZINC DE CROTONE, SOCIETE DE PERTUSOLA	257
8.6	BIBLIOGRAPHIE	267

CHAPITRE 9 : PAYS-BAS

9.1	USINE A ZINC DE BUDEL, BUDELCO	269
9.2	BIBLIOGRAPHIE	277

*TROISIEME PARTIE : PROCEDES ACTUELS DE VALORISATION DES
DECHETS ET RESIDUS - PROBLEMES POSES*

CHAPITRE 10 : DERIVES DE LA METALLURGIE DU ZINC

10.1	GAZ DU GRILLAGE DES BLENDES EN LIT FLUIDISE ET POUSSIERES DU LAVAGE HUMIDE DES GAZ	281
10.2	RESIDUS DE LIXIVIATIONS AU PROCEDE JAROSITE	289
10.3	RESIDUS DE LIXIVIATION AU PROCEDE GOETHITE	295
10.4	RESIDUS DE LIXIVIATION TRAITES PAR VOIE SECHE	297
10.5	CEMENTS DE PURIFICATION	299
10.6	RESIDUS OBTENUS A L'ELECTROLYSE	300
10.7	ECUMES OXYDEES OBTENUES A LA FUSION DES CATHODES	301
10.8	RESIDUS DE PYROMETALLURGIE DU ZINC EN CREUSETS HORIZONTALS OU VERTICAUX	301
10.9	RESIDU DU RAFFINAGE DU ZINC OBTENU PAR PYROMETALLURGIE	302

CHAPITRE 11 : DERIVES DE LA METALLURGIE DU PLOMB

11.1	GAZ ET POUSSIERES DE GRILLAGE AU FOUR A SOLES MULTIPLES	303
11.2	GAZ ET POUSSIERES DE GRILLAGE SUR BANDE DWIGHT-LLOYD	304
11.3	SCORIE DU FOUR A CUVE	305
11.4	GAZ, POUSSIERES, MATTES ET SPEISS PRODUITS AU FOUR A CUVE	306
11.5	SOUS-PRODUITS DU RAFFINAGE DU PLOMB	307

CHAPITRE 12 : DERIVES DE LA METALLURGIE DES MIXTES PLOMB-ZINC

12.1	GAZ ET POUSSIERES DE L'AGGLOMERATION	310
12.2	SCORIE DU FOUR IMPERIAL SMELTING	312
12.3	SOUS-PRODUITS DU FOUR IMPERIAL SMELTING	312
12.4	RAFFINAGE DU PLOMB D'OEUVRE	314
12.5	RAFFINAGE DU ZINC	314

SECTION 2 : VALORISATIONS POSSIBLES OU SOUHAITABLES DE
CERTAINS DECHETS

CHAPITRE 13 : DECHETS DE LA METALLURGIE DU ZINC - TRAITE-
MENTS ET DISPONIBILITES DES CONSTITUANTS
DIVERS

13.1	INTRODUCTION	3 19
13.2	PRODUCTION DU ZINC PAR ELECTROLYSE	320
13.3	PRODUCTION DU ZINC AU FOUR A CUVE	326
13.4	BIBLIOGRAPHIE	328

CHAPITRE 14 : DECHETS DE LA METALLURGIE DU PLOMB - TRAITE-
MENTS ET DISPONIBILITES DES CONSTITUANTS
DIVERS

14.1	GRILLAGE ET REDUCTION	330
14.2	RAFFINAGE	334
14.3	BIBLIOGRAPHIE	336

CHAPITRE 15 : AUTRES POSSIBILITES DE TRAITEMENT

15.1	INTRODUCTION	3 37
15.2	TRAITEMENTS POUR ZINC	3 39
15.3	TRAITEMENTS POUR PLOMB	342
15.4	BIBLIOGRAPHIE	346

SECTION 3 : PROBLEMES PARTICULIERS DES DECHETS NON
VALORISABLES ET/OU TOXIQUES

CHAPITRE 16 : DECHETS NON VALORISABLES

16.1	INTRODUCTION	353
16.2	RESIDUS DE PRECIPITATION DU FER	354
16.3	SCORIES	358
16.4	PRECIPITES DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS LIQUIDES	360
16.5	BIBLIOGRAPHIE	362

CHAPITRE 17 : DECHETS TOXIQUES

17.1	INTRODUCTION	363
17.2	ANTIMOINE	364
17.3	ARSENIC	364
17.4	CADMIUM	365
17.5	MERCURE	366
17.6	SELENIUM	367
17.7	THALLIUM	368
17.8	BIBLIOGRAPHIE	369

SECTION 4 : ASPECTS TECHNICO-ECONOMIQUES DE LA
VALORISATION DES DECHETS

CHAPITRE 18 : INFLUENCE DES RETRAITEMENTS SUR L'
APPROVISIONNEMENT DE LA C.E.E. EN
METAUX ET PRODUITS DIVERS

18.1	INTRODUCTION	373
18.2	ACIDE SULFURIQUE ET DERIVES DU SOUFRE	374
18.3	ANTIMOINE	374
18.4	ARGENT ET AUTRES METAUX PRECIEUX	375
18.5	ARSENIC	376
18.6	BISMUTH	376
18.7	CADMIUM	377
18.8	COBALT ET NICKEL	378
18.9	CUIVRE	379
18.10	ETAIN	380
18.11	GERMAINIUM ET GALLIUM	381
18.12	INDIUM	381
18.13	MERCURE	382
18.14	SELENIUM ET TELLURE	382
18.15	THALLIUM	383
18.16	CONCLUSIONS	383
18.17	BIBLIOGRAPHIE	385

CHAPITRE 19 : INFLUENCE DES RETRAITEMENTS SUR LES PROBLEMES
DE POLLUTIONS DIVERSES ET DE SITES INDUSTRIELS

19.1	INTRODUCTION	386
19.2	SCORIES	387
19.3	AUTRES RESIDUS SOLIDES CONTENANT DES METAUX LOURDS	388
19.4	RESIDUS DE LIXIVIATION ET DE TRAITEMENT DES EAUX	389
19.5	BIBLIOGRAPHIE	391

CHAPITRE 20 : ECONOMIE GENERALE DES PROCEDES DE RETRAITEMENT

20.1	INTRODUCTION	392
20.2	SOUS-PRODUITS FATALS	393
20.3	TRAVAUX DE L'USBM	394
20.4	CONCLUSION	395
20.5	BIBLIOGRAPHIE	396

SECTION 5 : CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS GENERALES

CHAPITRE 21 : PRODUCTION METALLURGIQUE ACTUELLE

21.1	ACTIVITES INDUSTRIELLES	399
21.2	PROPOSITIONS DE RECHERCHES	404

CHAPITRE 22 : MISE EN SERVICE D'INSTALLATIONS NOUVELLES

LISTE DES FIGURES

<u>Figure</u>	<u>Légende</u>	<u>Page</u>
1	Réduction des oxydes par le CO	9
2	Grille Dwight-Lloyd	12
3	Réacteur à lit fluidisé	14
4	Colonnes de distillation fractionnée	19
5	Série des tensions	21
6	Schéma de principe de l'électroextraction du zinc	24
7	Zinc : retraitement des résidus	26
8	Schémas de fours à plomb	39
9	Schéma général du raffinage du plomb d'oeuvre	46
10	Dulcification du plomb par le procédé Harris	48
11	Schéma du procédé Imperial Smelting	57
12	Rhéogramme de l'usine D.K.H.	67
13	Broyage et grillage à D.K.H.	69
14	Lixiviation à D.K.H.	71
15	Précipitation du cuivre	74
16	Schéma général de traitement des précipités cuprifères	76
17	Schéma d'extraction du zinc	79
18	Raffinage du plomb - NORDDEUTSCHE AFFINERIE	87
19	Rhéogramme général de l'usine de HOBOKEN	105
20	Traitement par voie humide des sels de Harris	119
21	Traitement des boues anodiques d'électrolyse de l'argent	122
22	OVERPELT - Grillage	126
23	Lit fluidisé	126
24	Broyage du grillé	128
25	Lixiviation du grillé	130
26	Purification de la solution	135

27	Electrolyse	139
28	Transport des cathodes	141
29	Machine automatique de pelage	142
30	Disposition de la zone de pelage	142
31	Rhéogramme de l'usine d'OVERPELT	145
32	Alimentation minerai et fluogrillage contact	167
33	Hydrométallurgie du zinc	169
34	Schéma du raffinage du zinc	189
35	Rhéogramme de l'usine d'Avonmouth	208
36	Schéma du raffinage du plomb d'oeuvre à Britannia Lead	216
37	Réacteur pour la purification de la solution en cadmium	240
38	Traitement des boues anodiques	250
39	Emplacement de l'absorbeur de SO ₂ dans le circuit de broyage de Viviez	284
40	Circuit du procédé d'absorption du SO ₂ dans l'usine de Viviez	284
41	Rhéogramme du procédé "Jaroceaux"	293

LISTE DES TABLEAUX

<u>Tableau</u>	<u>Légende</u>	<u>Page</u>
1	Overpelt - Résidus de lixiviation	132
2	Overpelt - Composition de la solution neutre	134
3	Répartition des métaux entre phases	211

SECTION 1

**TRAITEMENTS METALLURGIQUES ACTUELS
POUR PLOMB ET ZINC
ET LEURS CONSEQUENCES**

PREMIERE PARTIE

**DESCRIPTION DES PROCEDES D'EXTRACTION METALLURGIQUES
EMPLOYES ACTUELLEMENT
DANS LES INDUSTRIES DU ZINC ET DU PLOMB**

CHAPITRE 1

METALLURGIE EXTRACTIVE DU ZINC

1.1 MINERAIS DE ZINC

Dans la nature, le minéral de zinc le plus abondant, et de très loin, est la blende (ou sphalérite) qui est un sulfure de zinc, ZnS , à 67,14% Zn.

Ce minéral est souvent associé dans les minerais à d'autres sulfures, surtout de plomb et de fer, plus rarement de cuivre. Le plus souvent exploités à des teneurs variant de 1 à 8% Zn, les minerais de blende sont concentrés par flottation différentielle (parfois précédée d'une préconcentration gravimétrique). Ces concentrés ont habituellement des teneurs de l'ordre de 52% Zn et 32% S, les principales impuretés étant la galène PbS , la pyrite FeS_2 et la gangue. Ces concentrés contiennent souvent aussi des constituants de haute valeur en faible proportion : cadmium (0 à 2%), germanium, gallium, thallium et indium.

Certains minerais sulfurés contiennent aussi en proportion variée de la marmatite ($5ZnS.FeS$ ou $ZnS.xFeS$) dont il n'est pas possible d'éliminer le fer par concentration mécanique.

La teneur en fer de ces concentrés peut alors atteindre des valeurs de 10-12 et même 14%. Il faut également signaler que certains minerais mixtes de plomb-zinc-fer ont leurs minéraux sulfurés très disséminés. Ces minerais se prêtent mal à la flottation différentielle et constituent dès lors une alimentation tout indiquée pour le four à cuve "Imperial Smelting" produisant simultanément le zinc et le plomb métalliques.

Les minéraux oxydés de zinc sont appelés collectivement "calamines"; les espèces principales sont :

la smithsonite	:	$ZnCO_3$
la willémite	:	Zn_2SiO_4
l'hémimorphite	:	$Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$
l'hydrozincite	:	$ZnCO_3 \cdot 2Zn(OH)_2$
la zirconite	:	ZnO
et la franklinite	:	$(Fe, Zn, Mn)O \cdot (Fe, Mn)_2O_3$

Les minerais oxydés sont abondants surtout dans le bassin méditerranéen. La concentration par flottation, faite par sulfuration et collection aux amines (procédé Rey-Raffinot) n'est pas toujours possible et ne donne pas des concentrés très riches (20 à 30% Zn). La concentration métallurgique permet d'obtenir des concentrés riches, souvent destinés à la fabrication d'oxyde de zinc.

Enfin, le zinc peut également être un sous-produit valorisable des métallurgies du plomb et du cuivre, il est alors sous forme d'oxyde dans des scories à 8-20% Zn.

1.2 CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DU ZINC

Numéro atomique	30
Poids atomique	65,38
Densité	7,13
Point de fusion	419,5°C
Point d'ébullition	906°C
Affinité pour l'oxygène à 298°K	$-\Delta G^\circ = 76,1 \text{ kcal/atome-gramme d'oxygène}$
Potentiel d'électrode	-0,76 volt.

1.3 SCHEMA DES POSSIBILITES EN METALLURGIE EXTRACTIVE

Le zinc peut être obtenu par voie pyro ou hydrométallurgique.

1.3.1 PYROMETALLURGIE

Le traitement direct du sulfure n'est pas économique : la réaction sulfure-oxyde (ou sulfate) donnant le métal se situe à une température trop élevée et il n'y a pas de métal moins onéreux que le zinc qui puisse le précipiter de son sulfure.

Les concentrés sulfurés doivent donc être grillés le plus totalement possible en oxydes avant réduction.

L'oxyde de zinc, moyennement réfractaire, est réduit par le carbone à des températures de l'ordre de 1100 à 1300°C. A cette température, le zinc est gazeux et il est nécessaire de le refroidir pour le condenser. Durant le refroidissement, il peut être réoxydé par le CO_2 . Une première solution consiste à éviter la production de CO_2 grâce à un excès de carbone et à séparer les circuits de réduction et de combus.

tion des combustibles de chauffage, ou à utiliser le four électrique. Cependant, à haute température, l'oxyde de zinc peut être réduit par CO et le zinc gazeux peut exister avec une proportion non négligeable de CO₂ dans les gaz. Une seconde solution consiste alors à condenser le zinc si rapidement qu'il n'a pas la possibilité de se réoxyder.

1.3.2 HYDROMETALLURGIE

Le zinc peut être élaboré par électroextraction en milieu sulfurique grâce à la surtension hydrogène élevée sur le métal. En dehors de quelques tentatives de mise en solution directe ou non sulfurique, les concentrés sulfurés sont soumis à un grillage partiellement sulfatant et ensuite lixiviés par l'électrolyte de retour. Après purification, la solution est alimentée à l'électrolyse qui fournit des cathodes de Zn très pures.

1.4 PYROMETALLURGIE

1.4.1 GENERALITES

La réduction en métal conditionne les traitements préalables sur les concentrés et les minerais, à savoir le grillage des sulfures, la calcination des carbonates et des calamines, et la concentration métallurgique des composés oxydés. Le constituant principal soumis à la réduction est l'oxyde ZnO. C'est la raison pour laquelle on étudiera tout d'abord la réduction de ZnO en Zn métallique.

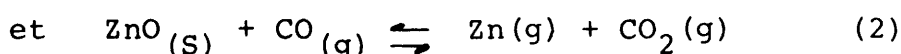
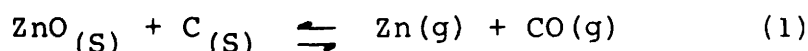
1.4.1.1 Réduction de ZnO par C et/ou CO

ZnO peut être réduit par C et par CO à température modérée. La réduction commence à 900°C mais la pression partielle du zinc réduit ne dépasse la tension de vapeur du métal qu'à

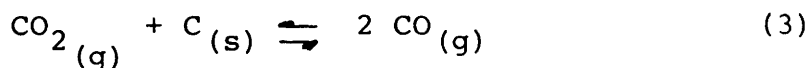
1020°C. En fait, l'obtention d'une bonne vitesse de réaction exige des températures de 1100 à 1300°C. A ces températures, le zinc est obtenu gazeux.

Le problème de la pyrométallurgie du zinc apparaît clairement sur le diagramme de Boudouart appliqué à ce métal (fig.1).

Quand on refroidit pour le condenser, le zinc gazeux produit par les réactions :



ces réactions évoluent dans le sens droite-gauche et conduisent à la réoxydation du métal. On peut négliger la réaction (1) très lente, mais non la seconde. On peut minimiser l'effet de la réaction (2) en opérant en présence d'un excès de carbone qui provoque la réaction



Mais cette réaction évolue elle-même dans le sens droite-gauche à basse température comme le montre la figure 1. Sans accélération de la vitesse de condensation, une certaine réoxydation est donc inévitable.

La perte en zinc liquide, stade obligé avant la production des lingots métalliques, est encore fortement accrue par les deux phénomènes suivants :

- a) un retard à la condensation théorique de 906°C réduit l'intervalle de température où le zinc est obtenu liquide et conduit à l'obtention de poussières condensées solides;
- b) la réoxydation se produit à la surface des particules métalliques et empêche leur incorporation dans le bain de métal liquide.

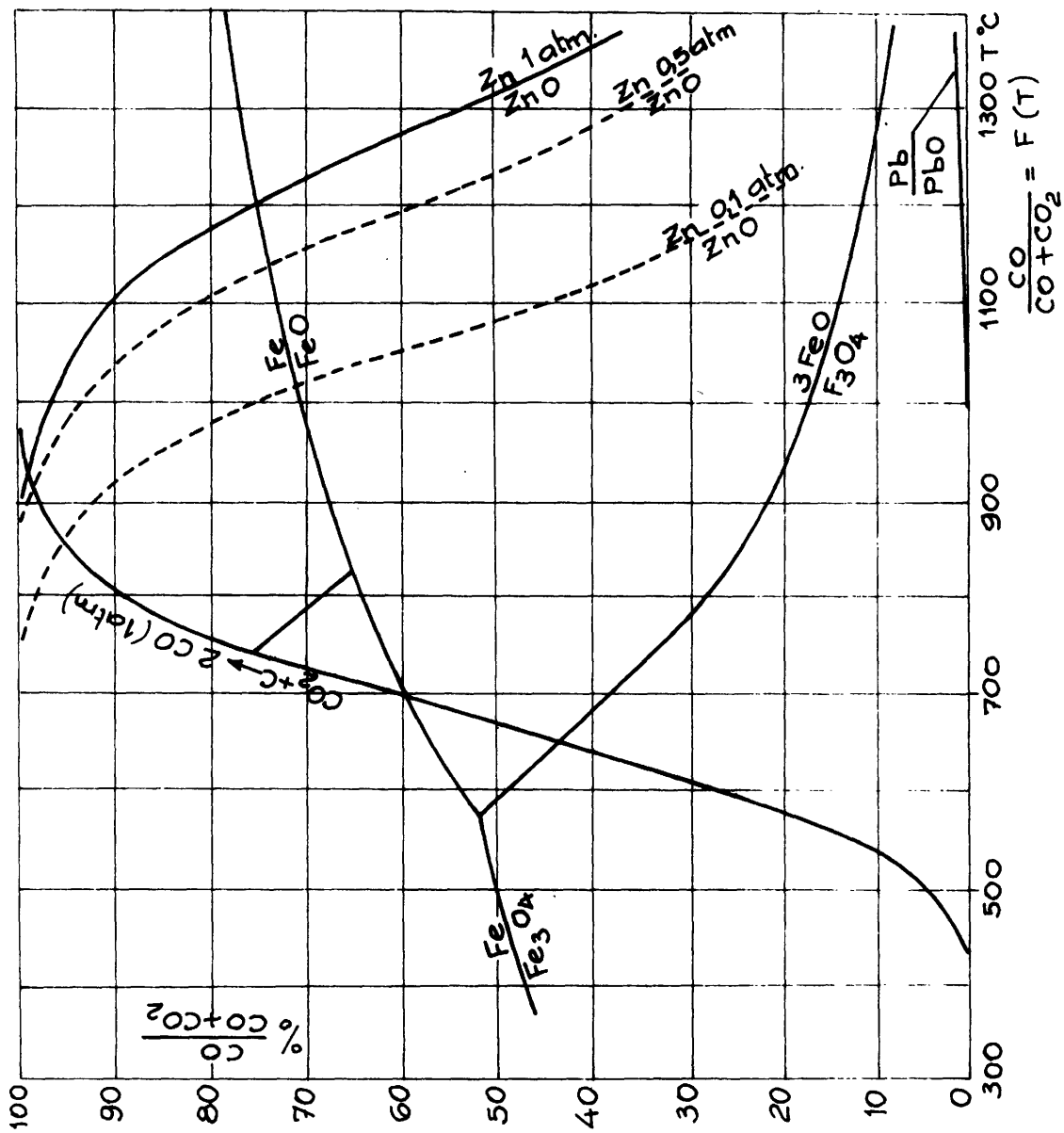


Fig.1 Réduction des oxydes par le CO

Dans les appareils anciens de production (creusets horizontaux) ces deux pertes pouvaient atteindre respectivement 10 et 15% du zinc enfourné. Une solution efficace a été obtenue par l'emploi de condenseurs à refroidissement rapide réduisant la durée de contact du CO_2 avec le zinc gazeux et conçus de telle sorte que les pellicules d'oxyde subissent une abrasion libérant les gouttelettes de Zn qui peuvent ainsi être incorporées dans le bain.

1.4.1.2 *Réduction des composés zincifères autres que ZnO*

Le sulfure ZnS n'est pas réductible par le carbone aux températures de travail. Le sulfate ZnSO_4 est rapidement réduit en ZnS. Le grillage doit donc être conduit pour ne laisser subsister dans le grillé que la quantité minimale possible de soufre (grillage à mort). Les carbonates et hydroxydes donnent lieu à la formation de CO_2 ou H_2O : ils doivent être calcinés avant réduction.

Le silicate de zinc est difficile à réduire même à 1250-1300°C maximum atteint dans les fours actuels. Les concentrés de flottation sont pauvres en ZnSO_4 mais il faut éviter sa formation au grillage (contacts, température). Le ferrite de zinc qui peut se former à basse température au grillage, se décompose dès 900°C. Il est cause d'un retard à la réduction mais comme le fer et le FeO formés accélèrent ultérieurement la réduction, au total, son effet ne semble pas nocif.

1.4.1.3 *Comportement des composés non zincifères à la réduction*

Les composés non zincifères sulfurés ou sulfatés et réduits en sulfures peuvent donner lieu à la formation de mattes qui dissolvent du zinc. C'est une raison supplémentaire pour désulfurer le plus complètement possible au grillage.

Les composés oxydés plus réductibles que ZnO (Cu_2O - PbO - CdO et Fe_2O_3 donnant FeO) sont réduits avant ZnO et donnent lieu à la formation de CO_2 . Quand l'opération est discontinuée,

c'est un moindre mal puisque leur réduction précède celle de ZnO sauf au coeur de la charge quand ZnO est déjà réduit dans les couches extérieures. Par contre, dans les procédés continus, une préréduction préalable vers 800°C est nécessaire.

Les composés oxydés moins réductibles que ZnO sont les éléments de la gangue : ils ne peuvent donner lieu à la formation de scories fusibles avant que tout le zinc métallique ait été volatilisé et ait pu s'échapper aisément des résidus de la réduction. Dans les procédés anciens, les "cendres" étaient maintenues sèches grâce à l'excès de carbone ou à l'ajoute de composés infusibles.

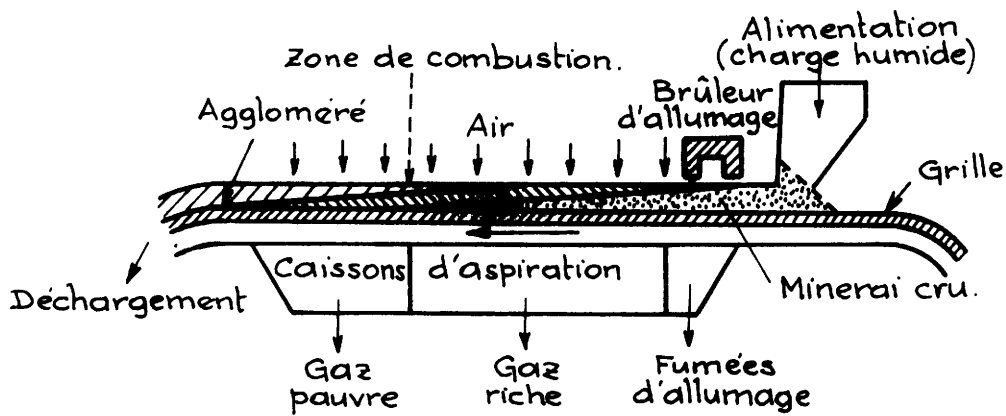
1.4.2 GRILLAGE DES SULFURES

On a vu que le grillage des blendes doit :

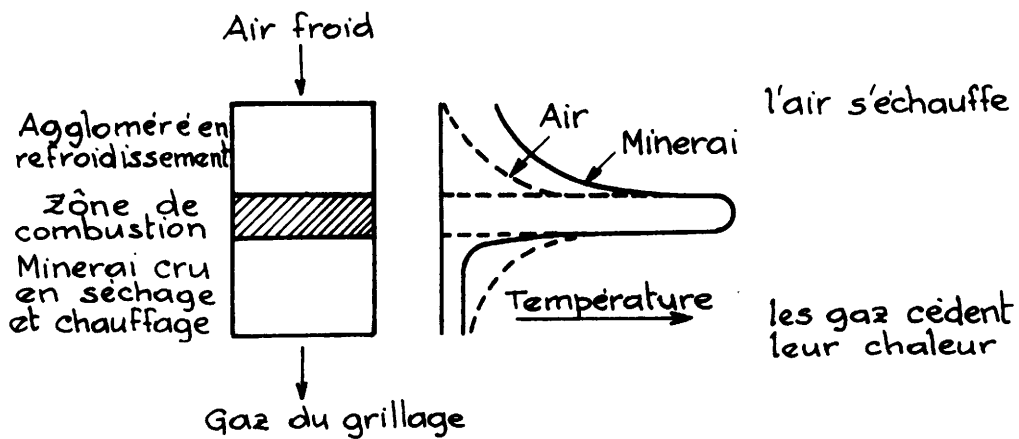
- a) assurer une désulfuration maximale
- b) éviter la formation du silicate de zinc
- c) donner un aggloméré poreux et dense permettant le passage du gaz réducteur, puis le dégagement du zinc gazeux.

Pour ce faire, il faut atteindre une température élevée bien que celle-ci favorise la réaction entre solides ($\text{SiO}_2\text{-ZnO}$). Il faut une courte durée opératoire sans brassage de la charge pour éviter les contacts. Enfin, il faut, soit adopter un grillage agglomérant, soit préparer la charge par pelletisation ou briquetage.

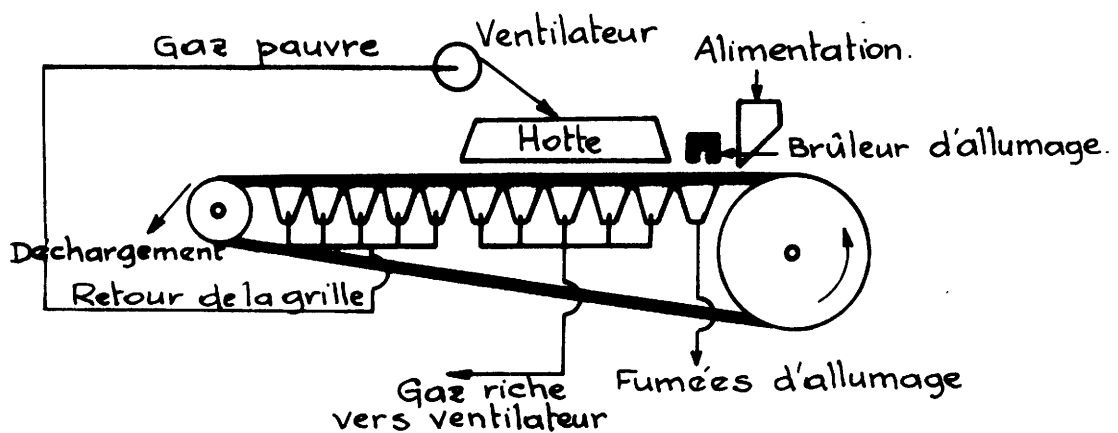
Le super-grillage sur grille Dwight-Lloyd (figure 2) se prête particulièrement bien au dernier stade d'un tel grillage : haute température, forte désulfuration, peu de contacts solide-solide, bonne agglomération du grillé. Le super-grillage permet d'obtenir un grillé à moins de 0,1% S sulfure et 0,4% S total, il permet une volatilisation importante (95 à 98%) du plomb et du cadmium récupérés dans les poussières, et de l'



Grillage agglomérant au Dwight-Lloyd



Récupération de chaleur au cours du grillage par vent aspiré.



Grillage au Dwight-Lloyd avec retour de gaz pauvre

Fig.2 Grille Dwight-Lloyd

arsenic . Les gaz après recyclage tiennent 5 à 6% SO_2 et peuvent servir à la fabrication d'acide sulfurique. Mais la teneur en soufre de la charge est limitée : de 3% S (si on incorpore un peu de charbon) à un maximum de 6-8% S.

Anciennement les charges étaient prégrillées au four à soles ou mélangées à une forte proportion de grillé de retour (procédé Robson).

Actuellement, elles sont prégrillées en lit fluidisé (fig. 3).

Les avantages économiques du grillage en lit fluidisé sont considérables : capacité, main d'oeuvre, amortissements, réglage, production de vapeur (0,7 à 1 t/t de grillé). C'est la raison pour laquelle le lit fluidisé a parfois remplacé le supergrillage même au dernier stade. Dans ce cas, il est nécessaire de préparer soigneusement le charge (pelletisation, etc) pour lui conférer la porosité nécessaire et pour éviter une production excessive de poussières qui sont sulfatées. La désulfuration est moins bonne : 0,5% S sulfure - 1 à 1,2% S total et la formation du silicate est accrue ,par contre les gaz sont plus riches en SO_2 (8 à 10%).

1.4.3 REDUCTION DU GRILLE

Le procédé discontinu en creusets horizontaux (procédé Dony) a permis l'éclosion industrielle de la fabrication du zinc et s'est maintenu jusqu'il y a quelques années. La charge composée de supergrillé et d'un excès de réducteur est enfournée dans des creusets d'une contenance d'un peu plus de 100 kg, placés dans des fours à réverbère.

Ces creusets sont prolongés par un condenseur amovible en réfractaire, extérieur au four, dans lequel les vapeurs de zinc se condensent en un bain liquide. Enfin les condenseurs sont eux-mêmes prolongés par une allonge métallique destinée à recueillir les poussières de zinc.

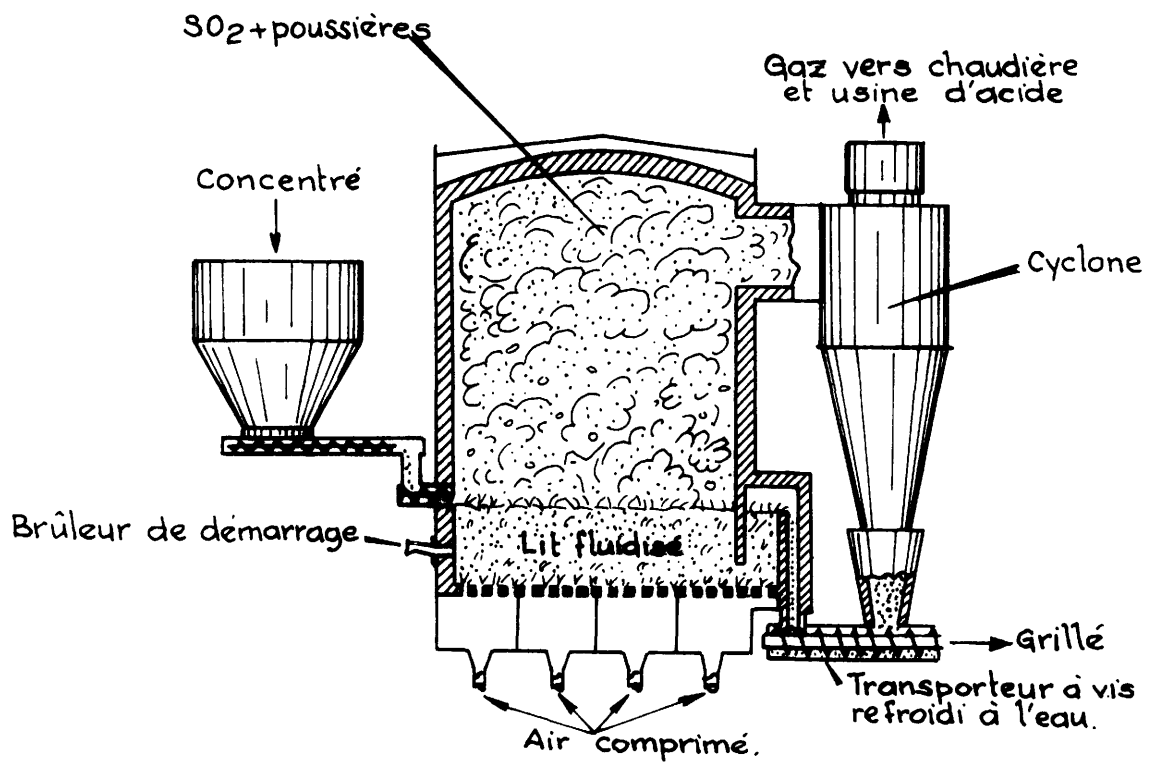


Fig.3 Réacteur à lit fluidisé

Le cycle discontinu de travail est de 24 heures, quelquefois de 48 heures. Ce procédé qui exige 1050 kg de charbon/t Zn donne lieu à un recyclage important (25 à 30% du zinc); son rendement total ne dépasse pas 90%; le zinc est obtenu impur. Il requiert une main d'oeuvre abusive dans les pays où les salaires sont élevés et ne répond plus aux prescriptions de la protection de l'environnement.

L'introduction du condenseur unique pour les divers creusets d'une face de four et du remplissage et décrassage mécaniques des creusets n'ont pas pu pallier tous ces inconvénients. Dans les pays du marché commun, il a disparu pour la production de zinc en lingots mais quelques fours subsistent pour la production de poussières et d'oxyde de zinc.

La mise au point de procédés continus de réduction du zinc a constitué un réel progrès. Ils exigent une préréduction dans un appareil différent de celui de la réduction mais ils ont permis la réalisation de condenseurs plus élaborés améliorant ainsi le rendement direct en zinc liquide et le rendement global qui atteint 93 à 96%.

Les deux procédés continus qui se sont imposés avant l'apparition du four à cuve Imperial Smelting sont le creuset vertical New-Jersey et le four vertical électrique St Joe.

Les creusets verticaux sont en carborundum, ils sont chauffés extérieurement; l'air de combustion est préchauffé à 1000-1100°C et la capacité est de 8 à 9 t/j de zinc par creuset.

La charge briquetée et préréduite est alimentée au gueulard et les résidus sont extraits en continu à la base du creuset. Les gaz sont extraits latéralement et condensés dans un "splash condenser" à brouillard de zinc. On obtient ainsi un refroidissement brutal (le bain est à 500°C) et un décapage des pellicules d'oxyde recouvrant les gouttelettes de zinc.

Malgré ces avantages sur les creusets horizontaux, les creusets verticaux disparaissent les uns après les autres dans les pays européens. Le procédé St Joe est réalisé dans un four vertical

muni de 8 électrodes, sa capacité est de 90 t Zn/jour. L'aggloméré préréduit à 750° est alimenté au sommet. A Mi-hauteur du four, un conduit annulaire permet l'aspiration des gaz sous vide. Le zinc est condensé dans un tube en U contenant du zinc liquide et refroidi à l'eau (condenseur Weaton-Najarian); l'oxyde de carbone est récupéré. Ce procédé ne s'est jamais imposé dans les pays européens.

Actuellement, le seul procédé pyrométallurgique de fabrication du zinc qui soit encore concurrentiel est le four à cuve Imperial Smelting produisant simultanément le zinc et le plomb métalliques. Ce procédé sera étudié dans un autre chapitre.

1.4.4 *TRAITEMENT DES MINERAIS OXYDES DE ZINC ET DES RESIDUS ZINCIFERES*

Après calcination au four rotatif pour les déshydrater et les décarbonater, les concentrés oxydés riches en zinc peuvent être traités en mélange avec les blends grillées.

Mais la plupart des concentrés oxydés ont des teneurs de 20 à 30% Zn seulement et sont fortement silicatés.

Ils subissent alors une concentration métallurgique par le procédé Waelz; il en est de même pour certains résidus de lixiviation par exemple à plus ou moins 20% Zn.

Le four Waelz est un four rotatif long, de 2 à 4 m de diamètre et de 35 à 70 m de long, horizontal ou faiblement incliné; il est analogue aux fours de cimenterie. La capacité des grands fours atteint 120.000 t/an. Les produits zincifères à traiter sont mélangés à 25-30% de fraisil de coke ou de fines d'antracite. Les gaz formés (Zn et CO) sont brûlés par un excès d'air et le zinc est recueilli sous forme de ZnO dans des dépoussiéreurs. Bien que les réactions soient exothermiques, des brûleurs au fuel assurent le démarrage et la compensation des défauts de chauffage éventuels. La température peut atteindre 1000 à 1500°C. Il se forme des anneaux de clinkérisation dans le four mais il ne doit pas se former de scorie liquide. Le

taux d'extraction du zinc atteint 80 à 90%, les poussières contiennent 60 à 65% Zn ainsi que le plomb et le cadmium. On a également utilisé des fours à cuve (cubilot Philippon, four Hellwig) où les gaz sont réoxydés à la sortie du gueulard par une injection d'air ou d'eau.

1.4.5 *TRAITEMENT DES SCORIES ZINCIFERES*

Les scories de la métallurgie du plomb et du cuivre qui contiennent une forte proportion de zinc (8 à 22%) sont traitées par soufflage (slag-fuming) pour récupérer 90% du zinc contenu et 98% du plomb.

Les fours rectangulaires d'environ 3m x 5 à 7 m sont protégés par des caissons à eau (water-jackets). Ils sont surmontés d'une vaste chambre de combustion, conduisant à des chaudières de récupération de chaleur puis à des dépoussiéreurs. La scorie est alimentée chaude et liquide, bien qu'il soit possible d'y adjoindre une certaine proportion (20 à 30%) de scorie granulée froide. Elle est soufflée par un mélange d'air et de charbon pulvérisé injecté par des tuyères. La température est de l'ordre de 1200°C, le zinc est volatilisé ainsi que le plomb, puis réoxydé par un excès d'air. La capacité d'un four est de l'ordre de 700 t/j, les poussières ont des teneurs de 60 à 70% Zn et 7 à 10% Pb.

1.4.6 *PRODUCTION DE POUSSIÈRES DE ZINC*

A côté de la vente du zinc en lingots, il existe un marché non négligeable de zinc en poussières utilisé comme agent réducteur, dans l'industrie chimique, etc.

On a vu que ces poussières peuvent être obtenues dans les

allonges des condenseurs utilisés dans le procédé des creusets horizontaux. Pour obtenir des poussières plus pures et de granulométrie plus homogène, on utilise également des fours électriques où le courant passe par un lit de coke entre 2 électrodes. Ces fours sont des colonnes verticales de 0,5m sur 3,5 m de haut. Le zinc est alimenté liquide au bas du four; il est volatilisé et puis condensé dans une série de chambres de dépoussièrage.

1.4.7 RAFFINAGE

Le zinc obtenu par voie sèche est impur, il contient environ 1 à 1,2% Pb et sa teneur en cadmium peut atteindre 0,4%.

Un raffinage grossier peut être effectué par liquation dans un four à réverbère où on obtient 4 couches : une couche plumbeuse, une couche de zinc dur ferriguneux, une couche de zinc "raffiné" et une couche oxydée. Mais le véritable raffinage donnant du zinc à 99,99% et permettant la valorisation du cadmium s'opère par distillation fractionnée dans des colonnes du type New Jersey (fig. 4). Le zinc brut fondu dans un petit four est alimenté dans une première colonne d'environ $1m^2$ de section sur 10 m de haut munie de chicanes en carborundum. La base de cette colonne est chauffée et une phase liquide riche en plomb et en fer se sépare d'une phase gazeuse riche en zinc et en cadmium. Après une condensation éventuelle, une seconde colonne sépare de même une phase liquide de zinc très pur d'une phase gazeuse enrichie à environ 10-30% Cd condensée ensuite et traitée pour le cadmium. La couche plumbeuse de la première colonne est liquatée pour donner un zinc de seconde qualité.

Par ailleurs, les oxydes obtenus au four Waelz et au soufflage des scories, doivent être déplombés avant de retourner au circuit de production du zinc (à la lixiviation par exemple).

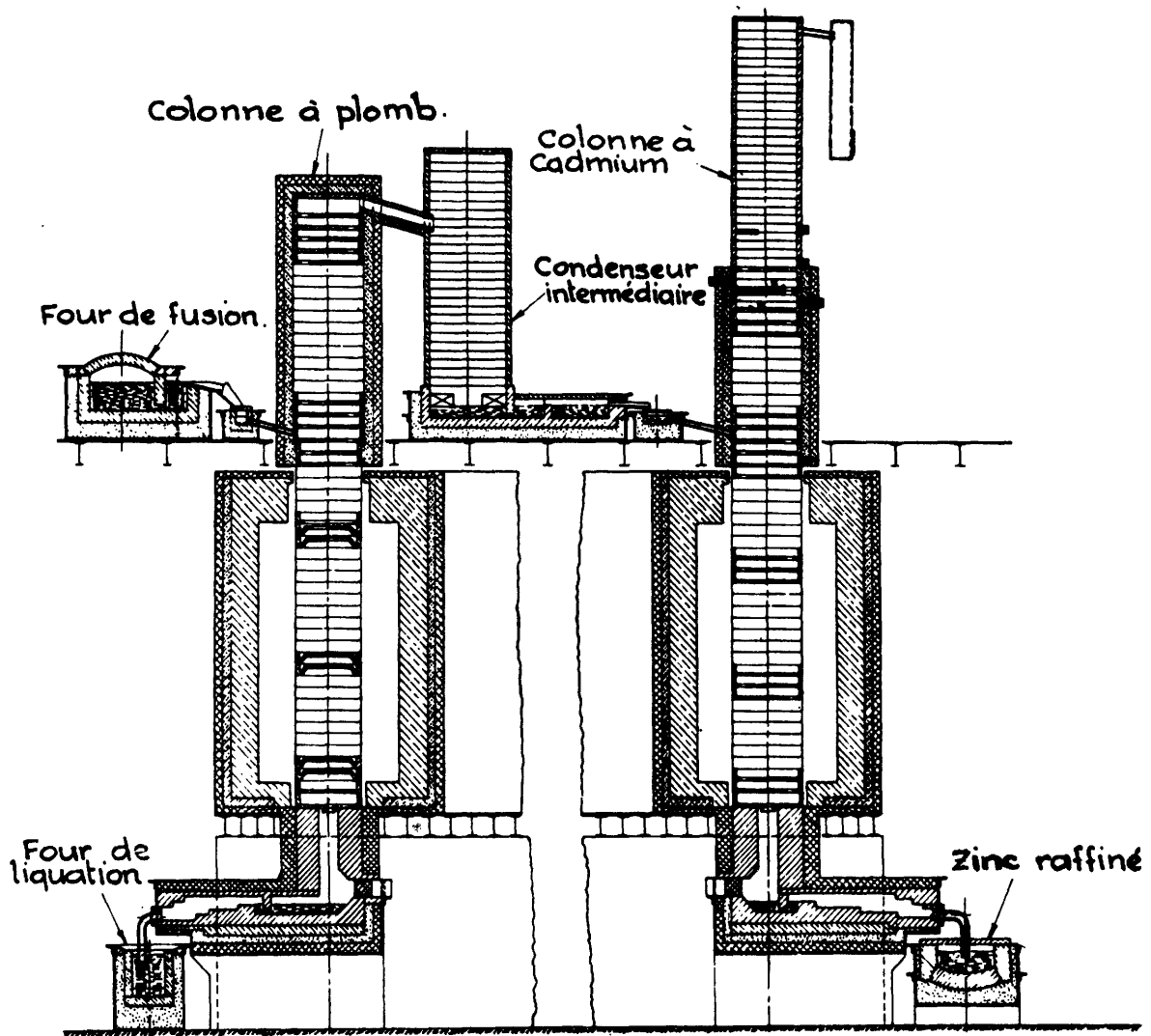


Fig.4 Colonnes de distillation fractionnée

1.5 HYDROMETALLURGIE

1.5.1. GENERALITES

Actuellement, plus des 3/4 du zinc produit dans le monde sont obtenus par hydrométallurgie et cette proportion augmente chaque année.

Le potentiel standard d'électrode du zinc est égal à $-0,76$ volt. Cette valeur est inférieure au potentiel de l'hydrogène comme le montre la figure 5.

Il est cependant possible de le déposer par électrolyse d'une solution aqueuse grâce à la surtension élevée de l'hydrogène sur le zinc métallique déposé à la cathode; cette surtension peut atteindre des valeurs de 1 à 1,2 volt. Le sulfure de zinc n'étant pas soluble dans H_2SO_4 , les composés sulfurés doivent être grillés préalablement à la lixiviation qui met le zinc en solution sous forme de sulfate.

La lixiviation est réalisée par la solution recyclée de l'électrolyse riche en H_2SO_4 ; cependant pour compenser les pertes, le grillage doit être partiellement sulfatant. Le grillage, par suite des contacts entre ZnO , SiO_2 et Fe_2O_3 , peut favoriser la formation de silicate et surtout de ferrite de zinc. Le silicate est aisément solubilisé dans H_2SO_4 mais la ferrite $ZnO.Fe_2O_3$ n'est soluble que dans l'acide concentré et chaud et, dans ces conditions, le fer est également solubilisé.

Jusqu'à ces dernières années, la lixiviation laissait un résidu riche en ferrite de zinc (18-22% Zn) qu'il était nécessaire de retraiter au four à cuve ou au four Welz par exemple.

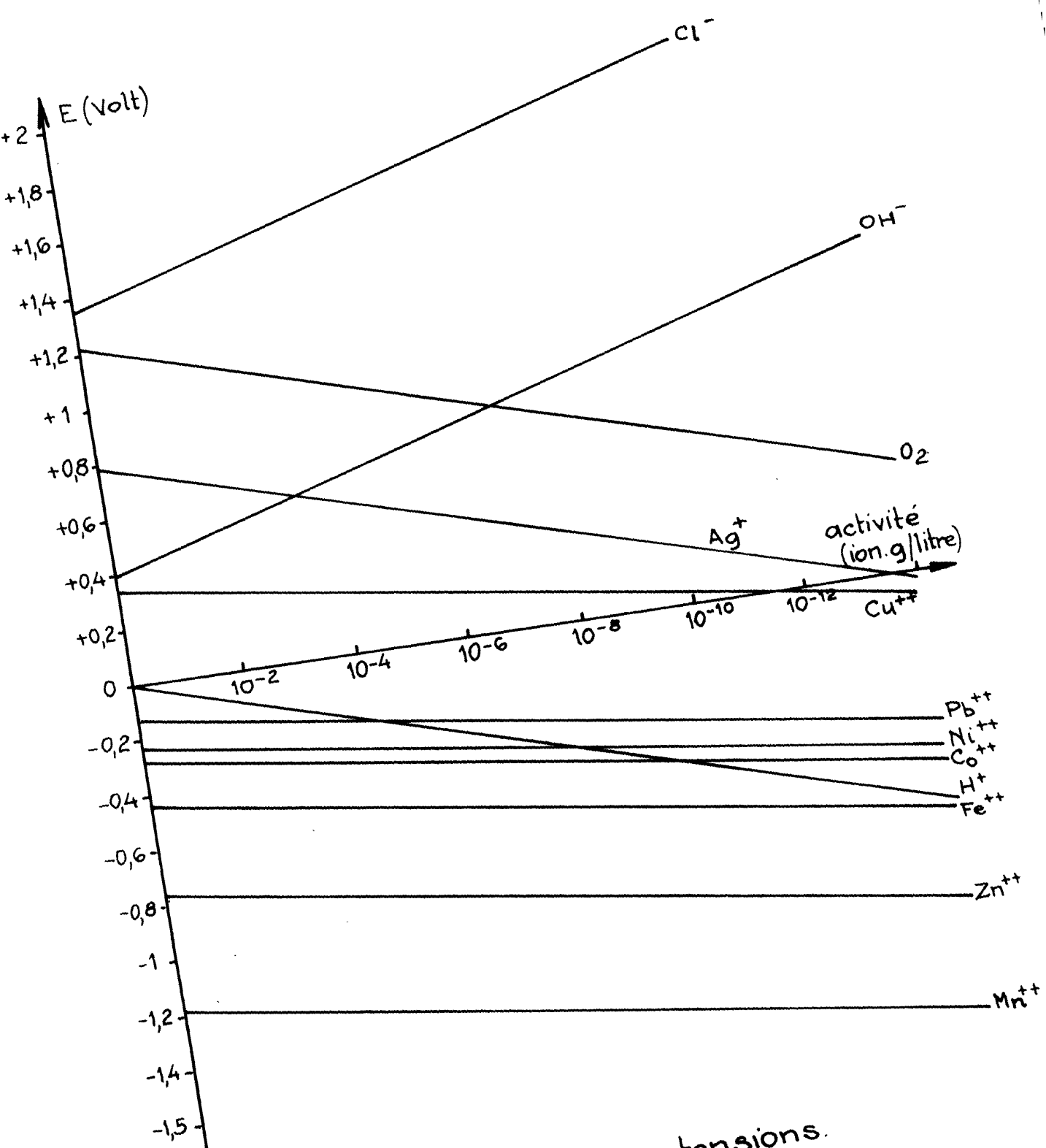


Fig.5 Série des tensions.

A présent, de nouveaux procédés (jarosite ou goethite) ont permis de précipiter le fer dissous dans l'acide concentré et chaud et de le filtrer aisément, ce qui était impossible auparavant. Ces traitements donnent des résidus dont la teneur en zinc n'est plus que d'environ 3 à 5% Zn.

Certains métaux plus nobles que le zinc, et plus particulièrement le cuivre et le cadmium, et parfois le cobalt, sont dissous en même temps que le zinc; leur présence ne peut être tolérée à l'électrolyse et la solution doit être purifiée en plusieurs stades à la poudre de zinc pour les éliminer. La solution qui entre à l'électrolyse doit être "neutre", sans H_2SO_4 libre. L'électrolyse a lieu dans une solution de $H_2SO_4 + ZnSO_4$ entre une anode en plomb argentifère et une cathode qui est au départ une feuille d'aluminium mais qui se recouvre très rapidement de zinc. Il convient de favoriser une valeur élevée de la surtension H. Celle-ci augmente avec la densité de courant et la présence de colloïdes, elle diminue avec la température, la concentration en zinc et la présence d'impuretés. L'influence de l'acidité est plus complexe: son augmentation fait augmenter la valeur de la surtension et améliore la conductivité de la solution, mais rend plus facile le dégagement d'hydrogène. De même, l'augmentation de la densité de courant augmente la valeur de la surtension H; mais augmente les pertes par polarisation et la chute de tension dans la cellule.

Ainsi, l'acidité et la densité de courant ont des effets contradictoires sur le rendement économique global de la précipitation électrolytique et on peut envisager deux procédés :

- le premier procédé connu sous le nom de procédé Anaconda, consiste à limiter à la fois l'acidité (environ 150-170 g/l H_2SO_4) et la densité de courant (300-400 Amp/m²);
- le second procédé, connu sous le nom de procédé Tainton, consiste à adopter à la fois une forte acidité (270 g/l H_2SO_4) et une forte densité de courant (1000 Amp/m²) pour élever la valeur de la surtension H.

Mais bien qu'économique du point de vue rendement, le procédé Tainton pose de graves problèmes de corrosion, de viscosité des solutions et de salubrité des halles d'électrolyse. Actuellement, les usines d'électrolyse adoptent le plus souvent des densités de courant comprises entre 400 et 600 A/m², et plus rarement 700-800 A/m².

La fig. 6 représente un schéma traditionnel d'électroextraction du zinc.

1.5.2 REALISATION INDUSTRIELLE DU GRILLAGE

Le grillage partiellement sulfatant des blendes est actuellement réalisé en lit fluidisé après l'avoir été dans le passé au four à soles multiples transformé par après pour réaliser le grillage en suspension (flash roasting). La capacité peut atteindre 5 à 600 t/j, la température facilement contrôlable est de l'ordre de 950°C. La production de soufre-sulfate dans les poussières varie de 1 à 2,25%, le soufre sulfure résiduel est d'environ 0,3%. La durée de séjour moyenne dans le four est de 4 à 5 heures; la matière est extraite en partie par débordement ([±] 30%) et en partie dans les poussières ([±] 70%). Les gaz contiennent 8 à 10% SO₂; ils sont refroidis brusquement dans la chaudière puis après dépoussiérage, ils servent à la fabrication d'acide sulfurique.

Certaines usines qui disposaient d'une bande Dwight-Lloyd ont maintenu le supergrillage au dernier stade de la désulfuration à cause de la qualité supérieure du supergrillé pour la neutralisation de la solution lors de la lixiviation.

1.5.3 LA LIXIVIATION INDUSTRIELLE

La lixiviation est effectuée par l'électrolyte de retour des

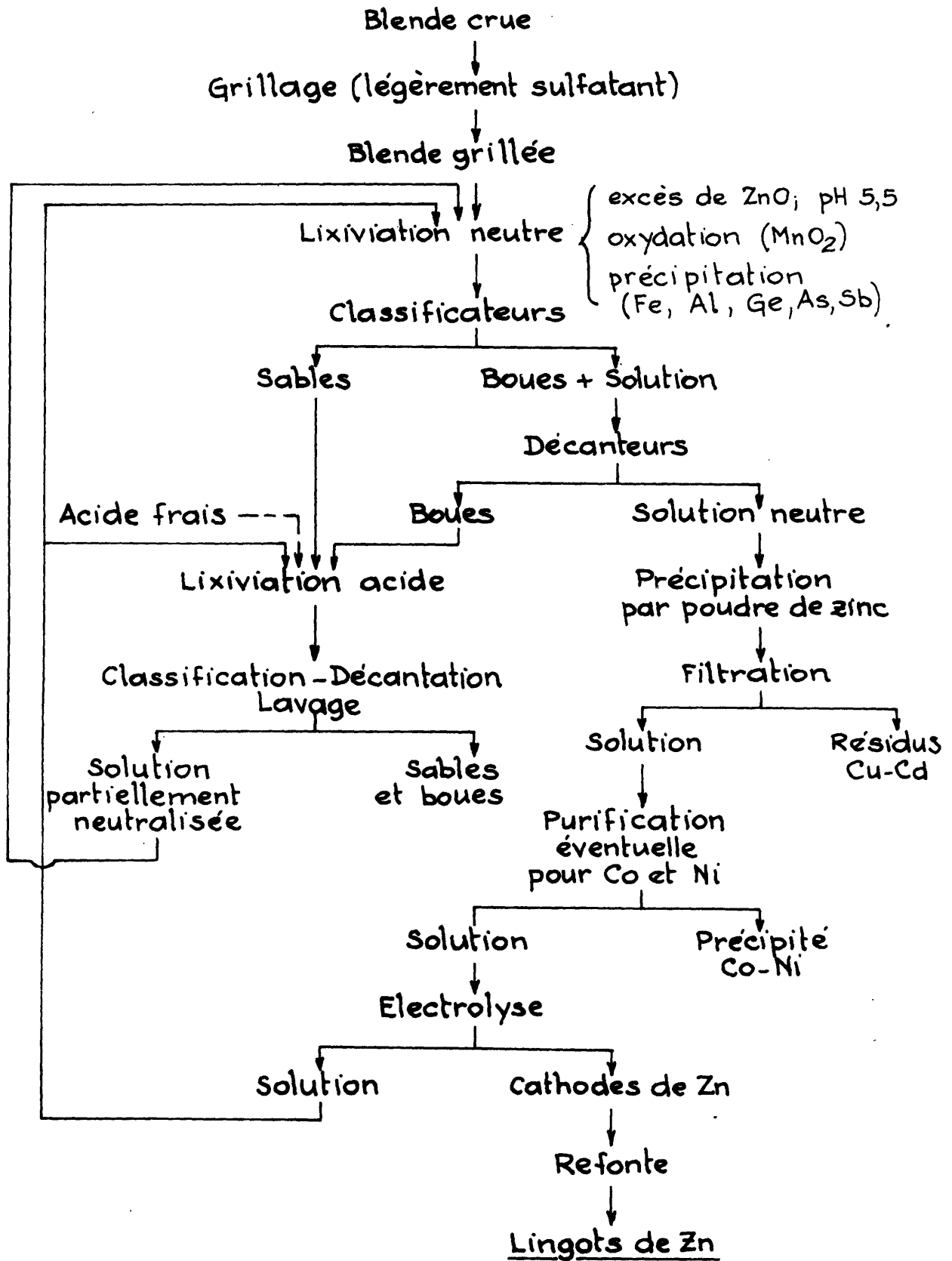


Fig6 Schéma de principe de l'électroextraction du zinc

cellules d'électrolyse, dans des pachucas ou des cuves à agitation mécanique. Elle est réalisée en continu ou en discontinu en 1, 2 ou 3 stades.

Le plus souvent le procédé comporte une lixiviation neutre d'où la solution sort vers la purification à un pH de 5,6-6 et où un excès de grillé et une ajoute de MnO_2 assurent la précipitation des hydroxydes de fer et d'aluminium qui entraînent aussi As, Sb et Ge. Parfois un stade de rebroyage des particules les plus grossières séparées par hydrocyclônes est associée à ce stade où quelque 75% du zinc sont dissous.

Après classification et décantation, les pulpes sont envoyées à la lixiviation "acide" où le pH est de l'ordre de 2,5-3 et où 14 à 20% du zinc sont solubilisés et d'où la solution ainsi que les eaux de lavage limitées à la quantité emportée par les résidus sont recyclées à la lixiviation neutre. Dans les procédés en discontinu, la solution retour d'électrolyse est utilisée en léger excès puis neutralisée par un peu de grillé ou de calcaire.

Le zinc contenu dans les concentrés des minerais oxydés ou résultant du retraitement pyrométallurgique des résidus et des scories est souvent lixivié d'une manière analogue mais dans un circuit séparé. Les résidus à ce stade tiennent encore environ 20% du zinc avec le plomb, le fer et la gangue du concentré grillé.

1.5.4 LE TRAITEMENT DES RESIDUS

Dans les procédés les plus modernes, les résidus sont traités par voie hydrométallurgique, soit après la lixiviation acide soit directement en second stade (fig. 7). Le principe de ces procédés est de mettre en solution la plus grosse partie du zinc des résidus et plus spécialement le ferrite de zinc par

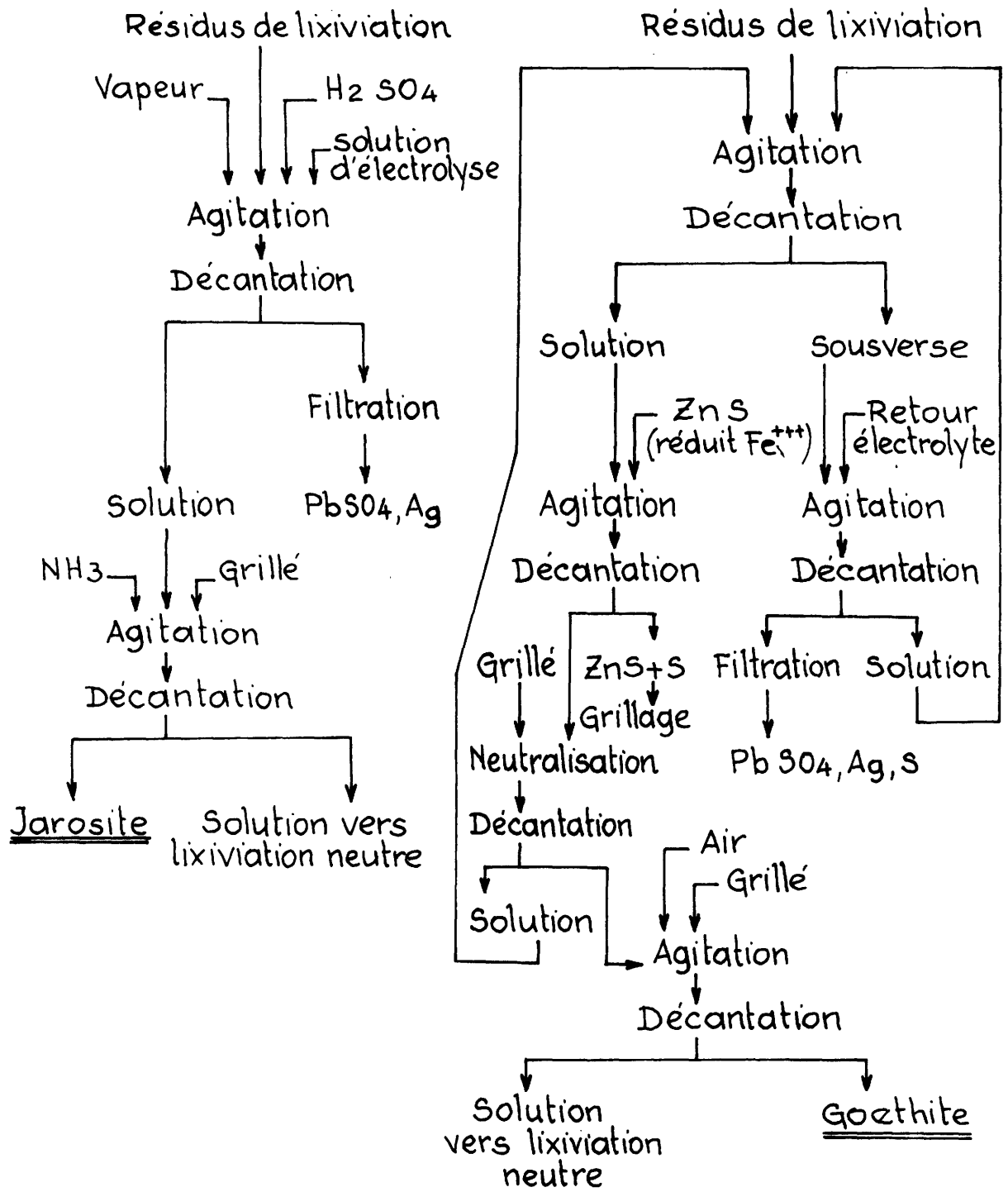


Fig. 7. Zinc : Retraitement des résidus.

une attaque à l'acide plus concentré à 80-95°C. Les insolubles de cette opération se réduisent au sulfate de plomb (15-20% Pb) argentifère et à la gangue du minerai; leur teneur en zinc peut être inférieure à 2%; ils sont décantés et filtrés. Dans certaines usines, ces résidus sont maintenant flottés pour plomb et argent et les concentrés à 50-55% Pb constituent une matière première acceptable pour l'industrie du plomb.

La solution contient en fin d'attaque 40-60 g/l H_2SO_4 , 15-20 g/l Fe et d'autres impuretés. Elle est neutralisée par du minerai grillé ou mieux supergrillé ou de l'oxyde de zinc. Le fer en est précipité sous une forme filtrable par un des deux procédés suivants :

- le procédé à la jarosite où une ajoute de NH_3 précipite la jarosite de formule $NH_4 Fe(SO_4)_2 \cdot 2 Fe(OH)_3$ qui donne un résidu filtrable et une solution à 2-3 g/l Fe et 3-5 g/l H_2SO_4 qui retourne à la lixiviation eutre;
- le procédé à la goethite où on réduit d'abord le fer à l'état Fe^{++} par du concentré cru (ZnS) puis où on le précipite par de l'air et une ajoute de grillé à 80-90° et à pH 3-4 sous forme de goethite $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ qu'on peut également filtrer.

Les résidus ainsi obtenus sont riches en fer (30 à 50%), ils contiennent encore 2 à 4% Zn. Le rendement de dissolution est passé, grâce à ces procédés, d'environ 90 à 97%.

Dans les usines qui n'ont pas encore adopté ces procédés modernes, les résidus de la lixiviation acide sont traités au four rotatif, le plus souvent du type Waelz, au cubilot où ils sont soumis à un grillage sulfatant après mélange à de la pyrite.

1.5.5 LA PURIFICATION DES SOLUTIONS

Les principales impuretés qu'il faut éliminer des solutions sont Cu-Cd-Co et Ni.

La purification est généralement effectuée à chaud ($\pm 75^{\circ}\text{C}$) en discontinu et en 3 ou 4 stades successifs. Elle est réalisée par de la poudre de zinc, parfois des scraps de zinc au premier stade. Le premier stade élimine surtout le cuivre; le second, grâce à une ajoute de poudre d'antimoine, élimine le cobalt et le nickel, le reste du cuivre et la plus grosse partie du cadmium. Enfin, le troisième stade fait tomber la proportion du cadmium en solution à environ 0,2 mg/l. Les ciments sont décantés et filtrés puis retraités pour donner des produits riches respectivement en cuivre, en cadmium et en cobalt tandis que l'excès de poudre de zinc est remis en solution.

1.5.6 L'ELECTROLYSE

L'électrolyse du zinc donne lieu à la réaction $\text{Zn}^{++} + \text{SO}_4^{--} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn} + 1/2 \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{--}$. Elle est réalisée dans plusieurs centaines de cuves contenant chacune 20 à 50 anodes en plomb argentifère ou antimonieux et d'un même nombre moins un de cathodes constituées au départ d'une feuille amorce d'aluminium qui se recouvre du zinc déposé. Elle comporte généralement deux stades successifs, épuration et épuisement, dont voici un exemple courant :

		Entrée	Epuration	Sortie d'épuisement
H_2SO_4	g/l	1 à 2	130	170
Zn	g/l	145	75	35-40

Les solutions sont refroidies par des serpentins d'eau placés

dans les cuves ou par des réfrigérants atmosphériques. Les diverses lignes d'électrolyse comportent les goulottes d'alimentation, les cellules en parallèles, les goulottes collectrices, les bacs de roulements, les pompes de circulations, les réfrigérants et la goulotte commune de repartition. Le cycle opératoire peut varier de 12 à 72 heures, le plus souvent 24 ou 48 heures.

Le courant électrique est alimenté par des redresseurs au silicium et distribué sous 400 à 600 volts et environ 50.000 Amp. Chaque ampère-heure permet de déposer environ 1,1 g/Zn.

Dans les usines les plus modernes, les cathodes sont "stripées" mécaniquement et le circuit entièrement automatisé. Grâce à ces progrès, la surface des cathodes a pu passer d'environ 1 m² à 2,6 m² réduisant d'autant l'encombrement des halles d'électrolyse.

1.5.7 FUSION DES CATHODES

Le métal obtenu par dépôt électrolytique n'est pas utilisable tel quel, il doit être fondu et coulé en lingots. On utilise des fours à induction à basse fréquence. Lors de la coulée, il se forme un peu d'oxyde à la surface des lingots, on le racle et on obtient ainsi un métal à 99,995% Zn.

1.6 TENTATIVES NOUVELLES

Les progrès récents réalisés dans le procédé électrolytique, à savoir le retraitement hydrométallurgique des résidus, le strippage mécanique et l'automatisation lui confèrent un avantage économique certain à court et à moyen terme. Dans l'avenir cependant, la nécessité de traiter des minerais pauvres et complexes exigera peut-être de nouvelles techniques qui

sont actuellement étudiées en laboratoire tels, par exemple, la lixiviation en autoclave des sulfures, la lixiviation ammoniacale, l'électrolyse de ZnS, la concentration liquide-liquide, le traitement de $ZnCl_2$, etc.

1.7 BIBLIOGRAPHIE

BOSSUYT, E., (1971)

New design for zinc refining columns, Communication à Annual Meeting of AIME, New-York, 3 mars.

BRATT, G.C., et GORDON A.R., (1967)

Solution purification for the electrolytic production of zinc, RESEARCH IN CHEMICAL AND EXTRACTION METALLURGY, Austr. I.M.M. p. 197-210.

BUTTINELLI, D., et al., (1974)

Comportamento di anodi di piombo-argento nella elettrodeposizione di zinco da soluzioni solforiche, INDUSTRIA MINERARIA mars , p. 118-124.

CROSS, H.E., et READ, F.O., (1970)

Waelz treating of complex lead-zinc ores, Kiln Products Ltd, Berg Aukas, South West Africa, AIME WORLD SYMPOSIUM ON MINING AND METALLURGY OF LEAD AND ZINC, vol. II, Extractive Metallurgy, chap. 32, p. 918-959.

DREULLE, P., (1976)

La précipitation sous forme de jarosite et son application dans l'hydrométallurgie du zinc, ATB METALLURGIE, vol. 16, n° 3, p. 148-153.

DUMONT, H., et MULLER, E.A., (1970)

Processing of zinc and lead-bearing residues in the half-shaft furnace process by Preussag AG Metall, Oker, West Germany, AIME WORLD SYMPOSIUM ON MINING AND METALLURGY OF LEAD AND ZINC, vol. II, Extractive Metallurgy, chap. 14, p. 389-408.

EK, C., (1971)

Cours de Métallurgie des métaux non ferreux, AEES, Liège.

FONTANA, A., et WINAND, R., (1971)

Contribution à l'étude de la cémentation du cobalt par du zinc métallique en vue de purifier les solutions utilisées pour la production du zinc électrolytique - 1ère partie - Influence de l'antimoine, ATB METALLURGIE, vol. 11, n° 3, p. 162-167.

FONTANA, A., et al., (1971)

idem, 2ème partie - Influence d'autres impuretés, ATB METALLURGIE, vol. 11, n° 3; p. 168-179.

FRENAY, E., (1952)

La réduction des supergrillés zincifères, COMPTES-RENDUS DE RECHERCHES, IRSIA, n° 8.

KERBY, R.C., et INGRAHAM, T.R., (1971)

Effect of impurities on the current efficiency of zinc electrodeposition, DEPT. ENERGY MINES RESOURCES, MINES BRANCH, Ottawa, Extraction Metallurgy division, Research Report R 243.

MASSON, N.J.J. et TORFS, K.J., (1969)

Aufarbeitung von Laugerückständen der Zinkelektrolyse ERZMETALL, Beiheft "Symposium Hydrometallurgie", p.35-42.

MEISEL G.M., (1974)

New generation zinc plants design features and effect on costs, JOURNAL OF METALS, vol. 22, n° 8, p.25-32.

WOOD, J.T., (1963)

Factors affecting the rate of oxidation and removal of ferrous iron in electrolytic zinc plant solutions, UNIT PROCESSES IN HYDROMETALLURGY, group B, p. 425-440.

WOOD, J. and HAIGH, C., (1972)

Jarosite process boosts zinc recovery in electrolytic plants, WORLD MINING, septembre p. 34-38.

CHAPITRE 2

METALLURGIE EXTRACTIVE DU PLOMB

2.1 MINERAIS DE PLOMB

Le minéral de plomb le plus abondant, et de très loin, est la galène PbS à 86,6% Pb.

Souvent associée à des sulfures de zinc, de fer et parfois de cuivre, la galène est aisément concentrée par flottation différentielle, parfois précédée d'une concentration gravimétrique.

Quand les sulfures sont bien libérés les uns des autres, les concentrés de galène contiennent \pm 74% Pb et \pm 15% S.

Les minéraux oxydés beaucoup moins abondants sont des minéraux d'altération de la galène. Les principaux sont la cérusite $PbCO_3$ et l'anglésite $PbSO_4$. Leur concentration donne des produits moins riches en plomb que celle de PbS .

Il faut encore citer quelques rares minéraux plombifères associés au vanadium, au molybdène, à l'arsenic, à l'antimoine et au cuivre et pouvant receler du chlore et du phosphore.

Comme sous-produit d'autres métallurgies, il n'y a guère que le résidu plombifère de la lixiviation des oxydes de

zinc qui constitue un apport de plomb de quelque importance.

2.2 CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DU PLOMB

Numéro atomique	: 82
Poids atomique	: 207,21
Densité (20°C)	: 11,34
Point de fusion	: 327,4°C
Point d'ébullition	: 1751°C
Affinité pour l'oxygène à 298°K	: $-\Delta G^\circ = 44,95 \text{ kcal/at gr O}$
Potentiel d'électrode	: -0,126 volt

2.3 SCHEMA DES POSSIBILITES EN METALLURGIE EXTRACTIVE

Malgré son potentiel d'électrode favorable, le plomb n'est pas produit actuellement par hydrométallurgie parce que son sulfate n'est pas soluble en solution aqueuse. On étudiera dans les chapitres des tentatives nouvelles quelques procédés potentiels. L'électrolyse constitue cependant un procédé de raffinage du plomb d'oeuvre.

En pyrométallurgie, on peut envisager la précipitation du plomb à partir du sulfure par un métal moins onéreux : le fer. Mais cette réaction donne du sulfure de fer qui forme une matte avec le sulfure de cuivre et cette matte dissout des quantités importantes de plomb. C'est la raison pour laquelle la précipitation par le fer ne constitue qu'un appoint très limité à d'autres procédés.

Les deux procédés industriels d'extraction du plomb sont le grillage et réduction d'une part et le grillage et réaction de l'autre.

Le premier consiste en un grillage à mort qui transforme PbS

en PbO suivi d'une réduction de PbO en Pb métallique par C ou CO au four à cuve.

Le second consiste en un grillage partiel de PbS en PbO et PbSO₄ accompagné d'une réaction entre le PbS restant et le PbO-PbSO₄ qui donne le Pb métallique et du SO₂.

2.4 ELABORATION DU PLOMB PAR GRILLAGE ET REDUCTION

2.4.1 GENERALITES

L'oxyde de plomb est aisément réductible par les gaz CO et H₂ mais en fait il est réduit par le carbone avec production presque totale d'anhydride carbonique CO₂.

La température des fours de réduction n'est pas conditionnée par cette réduction mais par la formation d'une scorie liquide.

Par contre, le sulfure PbS et le sulfate PbSO₄ qui est réduit en PbS dès 600°C ne sont pas réductibles par le carbone dans les conditions opératoires (atmosphère réductrice des fours). La présence de ces composés provoque une perte en métal qu'on peut réduire très partiellement en ajoutant des scraps de fer dans la charge. Quand l'allure du four est peu réductrice, une partie du soufre résiduel est éliminée au sommet du four.

L'affinité de la réaction entre l'oxyde de plomb et la silice est élevée et conduit à la formation de silicates, très fusibles, qui passent dans les scories. Ces silicates ne peuvent être réduits par le carbone que dans les zones les plus chaudes du four et en présence d'un oxyde (CaO) plus basique que PbO. Les scories seront donc toujours riches en CaO (15-22%). Ainsi le grillage doit assurer l'oxydation la plus complète possible des sulfures (grillage à mort). Dans les meilleurs cas, il subsiste cependant toujours un peu de soufre (1-1,5%) dans le grillé parce que la décomposition du

sulfate de plomb qui n'intervient qu'à haute température (supérieure à 1100°C) est toujours imparfaite.

De plus, le grillage ne doit pas favoriser la formation des silicates (pas de brassage de la charge) et il doit être agglomérant car comme on le verra dans un autre paragraphe, le four utilisé pour la réduction est un four à cuve.

Les composés sulfurés des autres métaux forment des mattes qui dissolvent du plomb; le plus généralement, il faut donc minimiser le plus possible leur proportion dans la charge par le grillage à mort.

Le cuivre oxydé est réduit avant le plomb et se dissout dans ce dernier. Il en est éliminé au raffinage dans des écumes plombifères. Cependant, quand la proportion de cuivre dans la charge est très importante (plus de 4-6%) il peut être avantageux de favoriser la formation d'une matte cuivreuse au four à plomb. C'est le seul cas où il convient de laisser subsister un peu de soufre dans la charge ; ce dernier est d'ailleurs le plus souvent ajouté, sous forme de matte pauvre par exemple, plutôt que par limitation du grillage.

L'arsenic est également réduit et dissous dans le plomb d' où il est retiré au raffinage. Il est avantageux de le volatiliser au maximum au grillage (As_2O_3) et de former des arséniates qui passent dans les scories du four de réduction. Quand l'allure du four est fortement réductrice, par exemple quand on cherche à former une matte, l'arsenic peut former un speiss avec Cu, Fe, Ni et Co. Ce speiss est dissous dans le plomb à haute température mais liquaté lors du refroidissement et est écumé en entraînant du plomb. Les composés oxydés moins réductibles que PbO doivent être scorifiés. La scorie doit fondre à température modérée, être fluide, basique pour ne pas favoriser la dissolution du silicate de plomb et légère surtout en présence d'une matte.

2.4.2 REALISATION DU GRILLAGE

Les conditions imposées au grillage des concentrés de plomb font que celui-ci est nécessairement effectué sur grille Dwight-Lloyd.

Un prégrillage au four à soles n'est effectué que dans les rares cas où la teneur en soufre de l'alimentation atteint ou dépasse 20% (mixtes Pb-Cu). La teneur en soufre de la charge du D.L. est ramenée à 6-8% par ajout de grillé de retour mal aggloméré (les fines et les gros agglomérats rebroyés) - ce retour représente souvent 50% en poids de la charge - et par ajout du flux nécessaire au four, des poussières et écumes recyclées et parfois d'une certaine proportion de scorie du four recyclée.

Pour améliorer les qualités du grillé, le grillage est parfois réalisé en deux passes successives avec ajout de 1 à 2% de charbon fin ou de grésil de coke à la deuxième passe.

Le grillage par vent aspiré descendant peut provoquer un encrassement rapide de la grille par le plomb qui est formé par la réaction du sulfure avec l'oxyde et le sulfate. Pour pallier ce défaut, la plupart des usines qui traitent des mélanges riches en plomb ont adopté le grillage à vent aspiré ascendant, la grille étant alors surmontée de caissons d'aspiration. Le plomb formé se condense alors à l'état solide au sein de la charge, l'aggloméré a de meilleures propriétés physiques et la quantité de soufre éliminé par m² de grille est doublée.

La grille Dwight-Lloyd dont un schéma a été donné à la fig. 2 a une surface utile qui peut atteindre 3mx30m et est capable de traiter jusqu'à 200.000 t de concentrés par an.

2.4.3 REALISATION DE LA REDUCTION

L'oxyde de plomb est aisément réduit même en allure très peu réductrice. Le four électrique ne se justifie que là où l'énergie est bon marché et le coke très cher.

Le four à réverbère est peu indiqué parce que le plomb très fluide à la température de travail s'infiltrerait aisément dans la sole, parce que les scories basiques attaquent les réfractaires siliceux et parce que le courant de gaz emporte les nombreuses poussières plombifères. Le four à réverbère n'est utilisé que pour des cas très spéciaux comme le traitement des composés plombo-vanadifères avec formation de scorie de vanadate sodique à retraiter.

La presque totalité du plomb est donc produite au four à cuve qui ne présente pas ces inconvénients quand il est jaqueté par des caissons d'eau recouverts de scorie solidifiée qui tient lieu de réfractaire (type water-jacket).

Le four à cuve dont des schémas sont donnés à la figure 8 est rectangulaire; il possède une ou deux rangées de tuyères (40 à 70) dans le sens de la longueur (3 à 10,7 m). Sa largeur est limitée à environ 1,3 à 1,7 m pour que l'injection d'air latérale couvre toute la surface.

La charge se compose de l'aggloméré classé entre 4-5 et 10-12 mm et qui contient déjà le flux et la scorie de retour, de coke (\pm 9-10%), de déchets plombifères divers et de scraps de fer. Au fur et à mesure de sa descente, cette charge subit successivement le séchage, la décomposition des carbonates, une réduction peu poussée (oxydes des métaux nobles, sulfates), une réduction plus poussée (silicates, etc) et la scorification de la gangue au niveau des tuyères. Si la charge est très riche en plomb, le métal qui s'écoule liquide occupe une surface trop abondante, la charge perd sa porosité uniforme et le courant gazeux est entravé. C'est pourquoi on limite à 50% la teneur en plomb de la charge par addition d'une certaine pro-

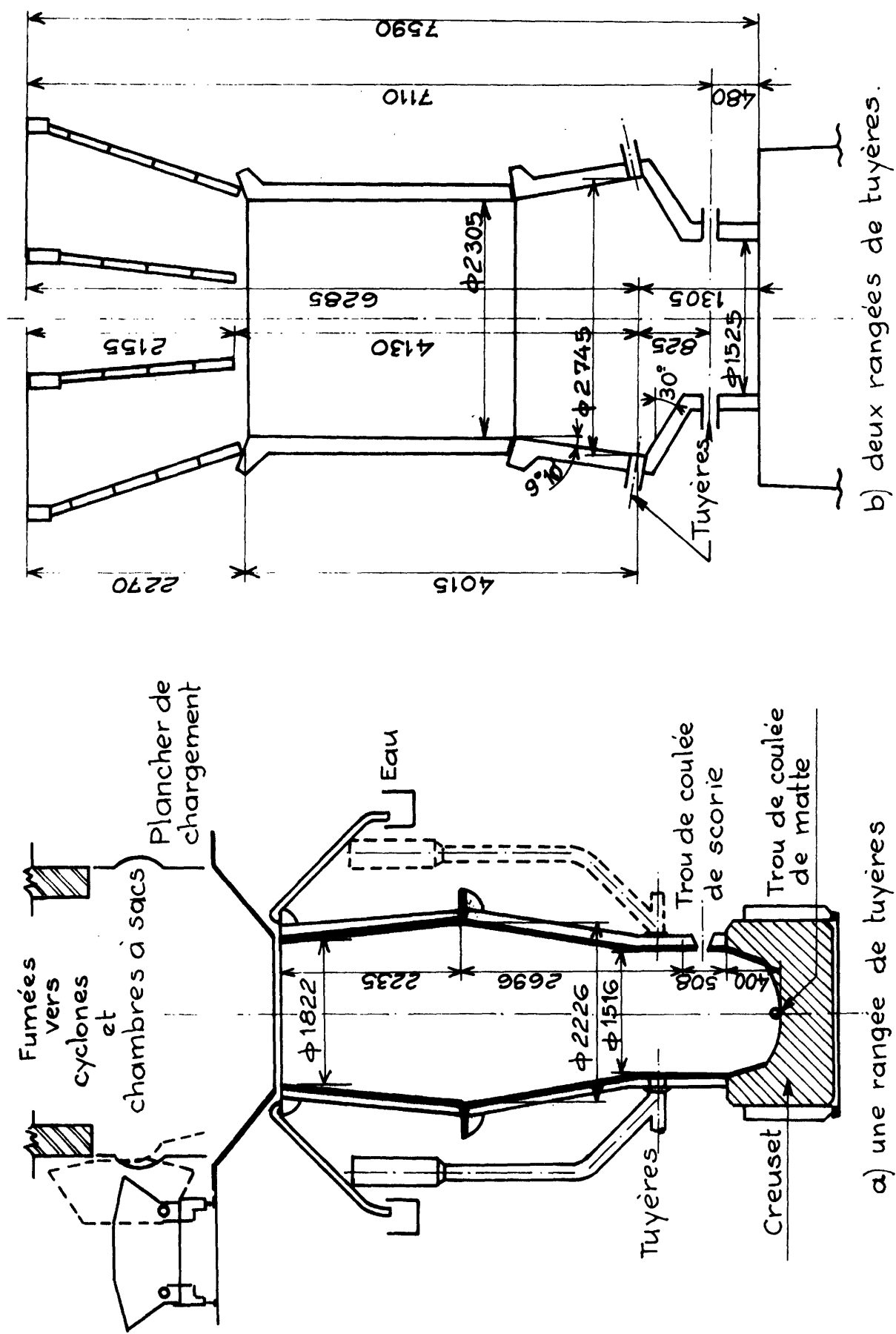


Fig. 8 - Schémas de fours à plomb.

portion de scorie de retour, aisément fusible.

Les produits sont recueillis dans le creuset en réfractaire et soit enlevés en discontinu par siphonnage pour le plomb et dans un avant-creuset pour la scorie, soit coulés en continu dans un avant-creuset de décantation où les phases plomb, matte et scorie se séparent. Le speiss, quand il y en a, est écumé à la surface du plomb coulé en lingotière. Ce speiss est riche en arsenic, en fer et en cuivre quand ce métal est présent; il est pauvre en plomb.

La matte peut contenir jusqu'à 40% de cuivre, elle est riche en plomb (8 à 20%). Le plomb d'oeuvre est impur et doit être raffiné.

La scorie est pauvre en silice (22-26%), riche en chaux (14 à 17%) et en zinc (10 à 22%). Elle est généralement retraitée pour zinc par le procédé "slag-fuming". Elle contient encore 1,5 à 3,8% Pb.

Les poussières riches en plomb sont recyclées, parfois après extraction du cadmium. Certaines usines ont adopté l'enrichissement de l'air soufflé en oxygène, ce qui permet de diminuer la consommation de coke et d'augmenter la capacité de chargement.

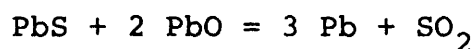
La capacité de production d'un four peut varier de 90 à 500 t Pb/jour.

2.5 ELABORATION DU PLOMB PAR GRILLAGE ET REACTION

2.5.1 GENERALITES

Le procédé de grillage et réaction est le plus ancien connu pour l'extraction du plomb. Il est basé sur la précipitation du plomb métallique après réaction de son sulfure avec l'oxyde

et surtout le sulfate suivant les réactions



(en négligeant la présence des sulfates basiques, qui ne modifient pas la chimie du procédé).

L'oxyde et le sulfate sont produits en soufflant de l'air sur la galène. Cependant, l'opération est beaucoup moins efficace que celle du soufflage de la matte de cuivre dans un convertisseur d'une part parce que la charge est solide au lieu d'être liquide et d'autre part parce que l'affinité et la cinétique des réactions sont moins favorables.

Il en résulte que l'on obtient, soit un excès d'oxyde de Pb (excès d'oxygène) dans les résidus solides ou les scories, soit un plomb riche en sulfure dissous.

De plus, quand les résidus sont obtenus solides, ils emportent une forte proportion de plomb (\pm 40%) et doivent être retraités.

Dans ce procédé, les réactions exothermiques fournissent la chaleur nécessaire aux réactions endothermiques mais il faut un apport d'énergie pour compenser les pertes thermiques et pour l'amorçage des réactions et un peu de charbon pour réduire l'oxyde de plomb formé en excès.

Dans les procédés anciens (bas-foyer), les résidus doivent rester solides ou plus exactement pâteux, la température est limitée à 850-900°C et la masse doit être râblée pour favoriser les contacts nécessaires. La perte en plomb dans les résidus, appelés "scorie grise" étant élevée, les concentrés traités doivent être riches à plus de 70% Pb. Ils ne peuvent contenir que très peu de SiO_2 , Fe_2O_3 et CaF_2 et au maximum 1% Cu pour éviter la formation des mattes.

Par contre, pour certains des nouveaux procédés, dans lesquels les scories sont fondues et où la température peut atteindre 1200°C et plus, ces exigences sont beaucoup moins draconiennes. En outre, les gaz sont parfois riches et même très riches en SO₂, qui peut ainsi être valorisé.

2.5.2 REALISATION DU PROCEDE

En plus du procédé ancien au bas foyer, deux procédés ont atteint le stade industriel : les procédés Lurgi et Boliden. Les autres procédés ont atteint le stade pilote et plusieurs d'entre eux feront l'objet de réalisations industrielles dans un très proche avenir.

2.5.2.1 Procédé au bas foyer

L'ancien bas foyer Newnam consiste en une auge en acier contenant le bain de plomb sur lequel sont versés le concentré et le charbon. Trois parois sont jacquetées et la paroi du fond livre passage aux tuyères d'injection d'air. L'avant du four sert au chargement et au rablage mécanique. Gaz et fumées sont captés et les poussières recueillies sont recyclées. L'opération est discontinue et on alterne les stades d'oxydation et de râblage. Le rendement en plomb est de l'ordre de 60 à 85%, les poussières représentent 15% de la charge, le charbon 2 à 5%. La capacité est faible, de l'ordre de 1 t/h. Ce procédé malsain et polluant est en voie de disparition.

Le procédé Bleiberg marque un progrès substantiel sur le bas foyer. Il comporte une auge circulaire de 3,65 m de diamètre en rotation autour d'une colonne jacquetée qui comporte aussi les tuyères d'injection d'air. L'ensemble est surmonté d'une hotte d'aspiration des gaz, l'atmosphère est plus saine et le procédé est continu. On y traite des con-

centrés pelletisés et des déchets de batterie avec une production de 14.000 t/an. Les gaz contiennent seulement 1% SO_2 . Les produits obtenus sont :

un bullion à 98% Pb qui collecte 76% de plomb
des poussières à 67% Pb qui collectent 15% du plomb et
une scorie grise à 39% Pb qui collecte 8,5% du plomb et est retraitée au four à cuve.

2.5.2.2 Procédé Lurgi

Le procédé Lurgi est un procédé en deux stades. Le premier stade est un grillage partiel agglomérant sur grille à vent aspiré ascendant qui laisse subsister du sulfure en quantité approximativement égale à l'oxyde et au sulfate formés.

Au second stade, le grillé est introduit dans un four rotatif court chauffé au fuel où s'achèvent les réactions donnant le plomb. L'opération est répétée plusieurs fois, puis la masse de scorie qui contient 15-30% Pb est traitée dans le même four par addition de réducteur (35-40 kg/t Pb) et de carbonate sodique (10-14 kg/t Pb). La scorie finale tient 1-2% Pb et le bullion 0,4% S. Les poussières représentent moins de 10% de la charge; elles sont lixiviées pour zinc avant recyclage.

La récupération du plomb atteint 98%, la capacité d'un four est de 50 t de concentré par jour.

Les inconvénients du procédé Lurgi sont le maintien du grillage agglomérant et le flux intermittent de SO_2 (4-6% des gaz) malaisé à valoriser.

2.5.2.3 Procédé Boliden

Dans ce procédé, les concentrés séchés à 2% d'humidité sont alimentés dans un four électrique à scorie conductrice entre des électrodes Söderberg. Ces concentrés mélangés aux poussières oxydées sont brûlés au dessus du bain dans un jet d'air préchauffé. La quantité d'oxygène est calculée pour brû-

ler 70% du sulfure de plomb. La désulfuration s'achève dans le bain par les réactions sulfure-oxyde-sulfate. Les conditions réductrices sont obtenues par une ajoute de fines de coke (1% du poids du concentré) et par la consommation du carbone des électrodes (1,3% du poids du concentré).

Les produits obtenus sont une scorie qui contient 20% ZnO et 4-4,5% Pb récupérés dans un "slag-fuming", un bullion à 3% S qui est désulfuré dans un convertisseur et des gaz à 8% SO₂. La récupération du plomb est de 98%, la capacité de traitement est assez élevée : 235 t de concentré par jour.

Les inconvénients du procédé Boliden sont l'emploi d'énergie électrique (810 kWh par tonne de plomb raffiné) et la forte production de poussières : 40% et plus du concentré traité.

2.5.2.4 Procédés nouveaux ayant atteint le stade pilote

La plupart des procédés nouveaux utilisent le principe de la fusion-éclair (flash-smelting), à savoir l'injection du concentré riche avec de l'air enrichi ou préchauffé ou même de l'oxygène pur. Le besoin d'énergie supplémentaire est nul ou limité aux seules pertes calorifiques et la température peut atteindre 1250° et même 1500°C. Les scories obtenues sont riches en plomb (15 à 50%) et retraitées dans un petit four à réverbère à sole refroidie ou au four électrique. Les réacteurs sont verticaux, allongés ou circulaires. Dans ces deux derniers cas, il s'établit un contre-courant scorie-bullion et on peut parfaire les réactions par une injection d'air et/ou d'oxygène à la lance.

On a également cherché à réaliser ces opérations dans des convertisseurs type Pierce-Smith avec injection des concentrés ou soufflage sur pellets mais le problème résulte alors de la bonne tenue des réfractaires.

Parmi ces procédés, nous citerons les licences : Outokumpu, Cominco, St Joe, Kibcet, Worcra, Q.S., Noranda.

2.6 RAFFINAGE DU PLOMB D'OEUVRE

Le raffinage du plomb d'oeuvre comporte 6 stades (fig. 9) :

- le décuivrage pour l'enlèvement de Cu-Fe-Ni-Co,
- la dulcification pour l'enlèvement de As-Sb-Sn et Te,
- la désargentation pour l'enlèvement des métaux précieux Ag-Au-Se...
- le dézingage
- le débismuthage
- la mise en forme du plomb raffiné.

Certains de ces stades peuvent être inexistants (quand le plomb, par exemple, ne contient pas de bismuth ou très peu d'arsenic, antimoine et étain.

Plusieurs opérations sont parfois simultanées : le raffinage électrolytique élimine à la fois Bi-As-Sb-Sn-Zn et les métaux précieux. Par voie sèche, les deux premiers stades sont réalisés en continu dans de petits fours à réverbère ou en discontinu dans des cuves hémisphériques d'une contenance d'environ 250 tonnes. Les derniers stades sont toujours réalisés en cuve. Les fours à réverbère continus conviennent mieux aux usines dont la production est très importante (100 à 200.000 t Pb/an).

2.6.1 DECUIVRAGE

Le décuivrage est réalisé par liquation, souvent en deux stades, à une température légèrement supérieure au point de fusion du plomb. Dans un troisième stade, on ajoute du soufre qui réduit la teneur en cuivre à 0,005%. Les écumes riches en plomb (50-60%) sont retraitées souvent au four à réverbère pour donner une matre cuivreuse, un speiss et du plomb qui est recyclé.

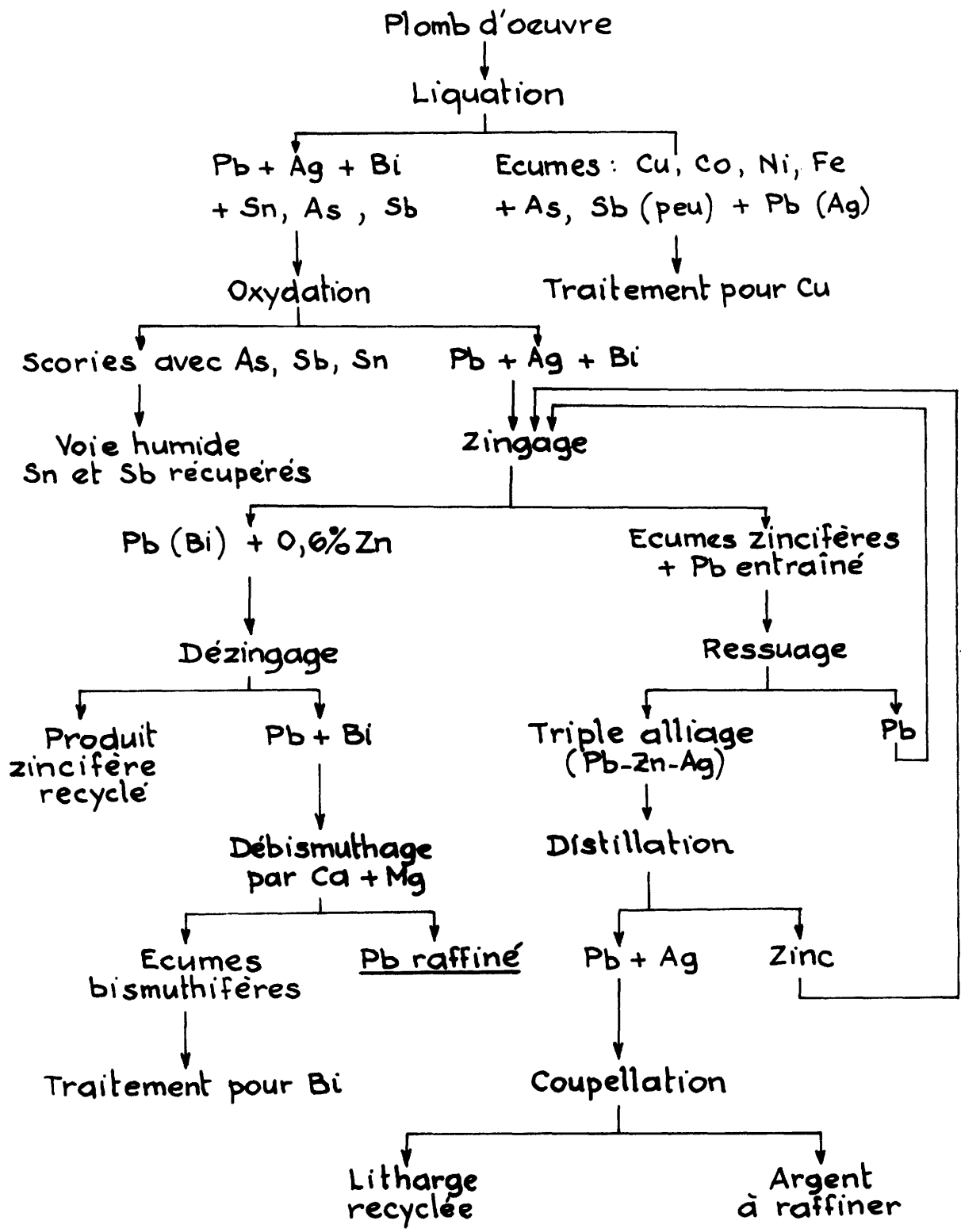


Fig. 9 - Schéma général du raffinage du plomb d'oeuvre

2.6.2 DULCIFICATION

La dulcification peut être réalisée, en continu ou en discontinu, par injection d'air, dans un petit four à réverbère à une température de l'ordre de 650°. L'ordre d'oxydation est Sn, puis Sb, puis As; la durée de l'opération est assez longue. La dulcification peut aussi être réalisée suivant le procédé Harris dans des cuves munies d'un appareillage spécial, schématisé à la fig. 10. L'oxydant ajouté vers 450° est NaNO_3 qui se décompose en $\text{Na}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{O}_2$. On ajoute également NaOH pour parfaire la formation, dans l'ordre, de Na_3AsO_4 , Na_3SbO_4 et Na_2SnO_3 .

La fluidité du bain est assurée par addition de NaCl. Quatre à cinq heures sont nécessaires pour l'enlèvement de 0,1 à 0,2 % d'impuretés. Les écumes sont traitées pour la récupération de As, Sb et Sn et dans le procédé Harris pour la récupération de la majeure partie de NaCl et de Na_2O . Dans le plomb dulcifié, As, Sb et Sn ont une teneur inférieure à 10 g/t.

2.6.3 DESARGENTATION

L'argent et les autres métaux précieux contenus dans le plomb sont enlevés par une ajoute de zinc qui provoque la formation d'un triple alliage Pb-Zn-MP qui surnage sous forme d'écumes sur le plomb fondu juste au-dessus du point de fusion et parfois même à 330°.

La désargentation réalisée dans des cuves est discontinue et effectuée en plusieurs stades à contre-courant. L'opération dure 16 à 20 heures.

Après extraction et pressage, les écumes sont ressuées et le plomb liquaté est recyclé. L'alliage, tenant environ 10% Ag, 25-60% Zn et le solde de plomb est dézingué par distillation; le zinc étant recyclé.

Le mélange M.P.-Pb passe ensuite au four à coupeller où le plomb est oxydé par l'air sous forme de litharge qui est

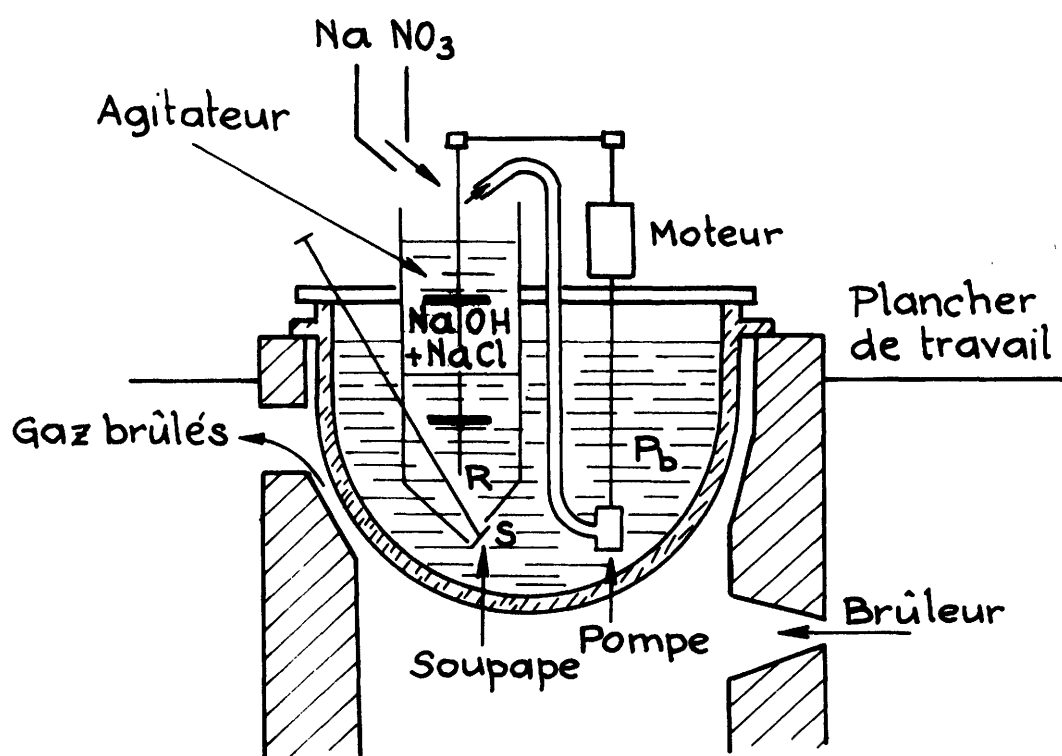


Fig 10. Dulcification du plomb par le procédé HARRIS

recyclée et où les métaux précieux forment le doré qui est soumis à l'électrolyse pour séparer Ag-Au et les autres métaux précieux. Les poussières obtenues sont riches en sélénium.

2.6.4 DEZINGAGE

Une partie du zinc ajouté à la désargentation se dissout dans le plomb qui contient alors 0,5-0,6% Zn. Il peut en être enlevé par chloruration ou par oxydation au four à réverbère ou dans une cuve Harris. Mais c'est la distillation sous vide, qui donne directement du zinc métallique, qui est presque universellement utilisée à l'heure actuelle. La teneur en zinc résiduel varie de 10 à 100 g/t.

2.6.5 DEBISMUTHAGE

Par voie sèche, le débismuthage est réalisé par le procédé Kroll-Betterton qui comporte une ajoutée de Ca+Mg, par exemple 0,15 kg Ca et 0,4 kg Mg par kg Bi.

Les écumes de Ca_3Bi , Mg_3Bi ou CaMg_2Bi_2 se solidifient à 360° elles contiennent 0,05 à 6% Bi et beaucoup de plomb qui doit être ressué. Après ressuage, la teneur en Bi est de l'ordre de 40%.

Le raffinage électrolytique du plomb (procédé Betts) réalise à la fois la dulcification, la désargentation et le débismuthage mais c'est surtout cette dernière opération qui en justifie l'application industrielle. Le plomb impur (96-98%) obtenu après décuivrage est coulé en anodes. L'électrolyte est constitué d'acide fluosilicique (60 à 100 g/l) et de fluosilicate de plomb (65 à 150 g/l Pb). Les cathodes sont des feuilles amorces en plomb pur. La densité de courant varie de 150 à 250 A/m² et la tension entre électrodes est

de l'ordre de 0,5V. Les électrodes sont mises en parallèles dans les cuves et les cuves en série. Les boues anodiques très importantes sont grattées des anodes, puis sont traitées pour la récupération des différents métaux : Cu - Bi - Sb - Sn Pb et métaux précieux.

2.6.6 MISE EN FORME DU PLOMB

Un traitement final avec NaOH + NaNO₃ assure l'enlèvement des dernières traces d'impuretés et le plomb est coulé en lingots. Les cathodes obtenues au raffinage électrolytique sont également fondues; une oxydation suivie d'un perchage enlève les dernières impuretés avant coulée. Le plomb raffiné a des teneurs variant entre 99,99 et 99,997%

2.7 EVOLUTION DE LA METALLURGIE DU PLOMB ET TENDANCES NOUVELLES

Jusqu'à ces dernières années, 80% du plomb produit dans le monde l'ont été au four à cuve pour plomb et 8% au four Imperial Smelting pour plomb et pour zinc.

La proportion de plomb produit par grillage et réaction est donc relativement faible mais cette situation pourrait évoluer dans un sens favorable à ce procédé, sinon à court, du moins à moyen terme.

En effet, le procédé en deux stades de grillage et réduction constitue une hérésie du point de vue thermodynamique : un grillage exothermique sur grille où il n'est pas possible de récupérer les calories excédentaires à cause d'une importante adjonction dans la charge d'aggloméré de retour froid et une réduction endothermique avec emploi de coke très coûteux. De plus, les concentrés qui sont souvent riches (⁺ 75% Pb) doivent être dilués par de la scorie de retour et les gaz produits au grillage sont

pauvres en SO_2 . Les procédés modernes de grillage et réaction suppriment ces inconvénients mais leur mise au point est délicate. Ils exigent l'emploi d'air surchauffé ou enrichi ou même d'oxygène pur. Ils sont très corrosifs pour les réfractaires et donnent lieu à un recyclage très important des poussières.

De toute façon, le four à cuve se maintiendra encore de nombreuses années pour le traitement des charges pauvres en plomb hétérogènes ou contenant des déchets et des résidus divers à recycler. Depuis la généralisation du soufflage des scories riches en zinc, le plomb qui était perdu dans les scories du four à cuve est à présent également récupéré.

La voie humide qui s'impose de plus en plus pour de nombreux métaux ne peut pas être réalisée à partir du sulfate de plomb insoluble dans l'eau. On a proposé la mise en solution de PbCl_2 après grillage chlorurant, puis la précipitation par cémentation ou électrolyse. Mais le procédé le plus prometteur est la lixiviation de PbSO_4 par les amines. PbSO_4 est obtenu par sulfatation de PbS à haute température et sous pression d'oxygène puis il est lixivié par le composé organique et précipité sous forme de PbCO_3 par injection de CO_2 . Des essais d'électrolyse ignée de PbCl_2 ou de PbS n'ont pas été industrialisés.

2.8 BIBLIOGRAPHIE

CALLAWAY, H.M., (1962)

Lead, A Materials Survey, U.S.B.M. INFORMATION CIRCULAR, n° 8083, p. 194.

DAVEY, T.R.A., (1967)

Decoppering lead with sulfur, RESEARCH IN CHEMICAL AND EXTRACTION METALLURGY, Austr. I.M.M., p. 121-129.

DLASKA, H., (1975)

Die Verhüttung von Bleierz and Akkumulatorenschrott nach dem BBU-Rundherdverfahren, ERZMETALL, vol. 28, n° 1, P. 6-12.

DLASKA, H., et NOTZOLD, O., (1970)

Rotary hearth process smelting lead ores and battery scrap of Bleiberger Bergwerks Union, A.G., Arnoldstein, Austria, AIME WORLD SYMPOSIUM OF MINING AND METALLURGY OF LEAD AND ZINC, vol. II, Extractive Metallurgy, chap. 33, P. 960-984.

EBELING, G.K.A., et al., (1977)

Aktuelle Standort und Strukturfragen für eine Bleiproduktion BLEI WERKSTOFF MIT ZUKUNFT, Metallgesellschaft AG, Mitteilungen aus den Arbeitsbereichen, Ausgabe 20, p.56-59.

EK, C., (1971)

Cours de Métallurgie des métaux non ferreux, AEES, Liège.

ELVANDER, H.I., (1967)

The Boliden lead process, PYROMETALLURGICAL PROCESSES IN NON FERROUS METALLURGY, AIME, p. 225-245.

ISBELL, W.T., (1949)

Vacuum dezincing in lead refining, TRANS. AIME, vol. 182, p. 186-190.

KLEINERT, R., (1969)

Gegenwärtiger Stand der Blei-Raffinationsverfahren, ERZMETALL, vol. 22, n° 7, p. 327-338.

KRYSKO, W.W., (1975)

Die Entkupferung des Bleies mit Schwefel, ERZMETALL, vol. 28, n° 1, p. 40-43.

LEFERRER, V.F., (1957)

Vacuum dezincing of Parkes' process zinc crusts, JOURNAL OF METALS, vol. 9, n° 11, p. 1459-1460.

PASCHEN, P., (1969)

Die Sinterrostung im Bleihüttenwesen—Eine Auswertung des Schriftungs der Jahre 1959 bis 1968, ERZMETALL, vol. 22, n° II, p. 553-559; n° 12, p. 606-609.

PASCHEN, P., (1970)

Das Schachtofenschmelzen im Bleihüttenwesen — Eine Auswertung des Schriftungs der Jahre 1959 bis 1968, ERZMETALL, vol. 23, n° 5, p. 242-250.

PASCHEN, P., (1971)

Betrieb von Bleischachtofen — Zusammenfassung und Kritische Auswertung des Schriftungs aus dem Jahre 1970, ERZMETALL, vol. 24, n° 8, p. 395-400

PASCHEN, P., (1973)

Betrieb von Bleischachtofen — Zusammenfassung und Auswertung des Schriftungs aus dem Jahre, ERZMETALL, vol. 26, n° 4, p. 195-199.

SCHWARTZ, W., et HAASE, W., (1962)

Self-fluxing lead smelting (Lurgi process), Trans. Metal. Soc. AIME, vol. 224, p. 939-944.

CHAPITRE 3

METALLURGIE EXTRACTIVE DES MIXTES PLOMB-ZINC

3.1 GENERALITES

La mise au point vers 1955, par la société anglaise IMPERIAL SMELTING, d'un four à cuve produisant simultanément du zinc et du plomb a rendu un regain d'intérêt à la pyrométallurgie du zinc.

En effet, ce four permet de traiter les concentrés mixtes dans lesquels la dispersion des sulfures limite la sélectivité de la flottation et une seule unité est capable de produire simultanément 100 à 120.000 t de zinc et 40.000 t de plomb par an.

Ce résultat a pu être obtenu dans un four où l'atmosphère est moyennement réductrice (intermédiaire entre celle du haut fourneau et du four à plomb) :

- 1) en maintenant à très haute température (900 à 1000°C) les gaz qui sortent du four et qui contiennent du zinc et de l'oxyde de carbone;
- 2) en condensant brutalement le zinc et en le solubilisant dans du plomb liquide.

Le plomb est obtenu sous forme de bullion dans le creuset du four, le zinc est séparé du plomb dans lequel il a été condensé grâce à la différence de solubilité du zinc dans le plomb à 550° (2,50% Zn) et à 440°C (2,25% Zn).

A côté d'incontestables avantages, le procédé Imperial Smelting présente des inconvénients auxquels il semble malaisé de trouver des solutions satisfaisantes, à savoir :

- l'énorme circulation du plomb dans le condenseur : 400 t de plomb par tonne de zinc produite, puisque la différence de solubilité n'est que 0,25% entre 550 et 440°C;
- le faible rendement direct (75%) du zinc à cause des écumes qui encrassent le condenseur;
- la teneur élevée en zinc des scories produites ($\frac{+}{-}$ 7%) sous peine de réduire du fer dans le four;
- la difficulté de conduite du four pour éviter les accrochages;
- l'emploi d'un combustible onéreux (le coke) et la production d'un zinc impur à raffiner.

C'est pourquoi, après un développement rapide, l'expansion du procédé Imperial Smelting semble actuellement arrêtée.

3.2 REALISATION INDUSTRIELLE

La charge à griller comporte :

- les concentrés (sulfurés, oxydés, mixtes) à traiter;
- les écumes et poussières recyclées, les scories trop riches également recyclées;
- le flux nécessaire au four (calcaire et parfois silice);
- le retour de l'agglomération qui constitue 75% de la charge et se compose des fines et des agglomérés trop gros mal désulfurés, broyés avant recyclage.

La teneur en soufre de cette charge est strictement fixée à 7-8%.

Voici un exemple de composition :

Zn	Pb	S	Cu	Cd	FeO	SiO ₂	CaO
42	18	7,14	0,9	0,05	8	3	4,8

Cette charge est grillée et agglomérée sur bande Dwight-Lloyd, généralement à vent aspiré ascendant pour éviter l'encrassement des grilles par le plomb. La teneur en soufre est ramenée à 0,8% et les gaz à 6,5% SO₂ servent à la fabrication d'acide sulfurique.

Le grillé chaud (\pm 400°C) et calibré entre 10 et 100 mm est mélangé à du coke -90+40 mm préchauffé à 800°C et le mélange est alimenté au four.

La figure 11 donne le schéma d'un four Imperial Smelting. L'air soufflé dans le four est préchauffé vers 1000° dans des cowpers. Les gaz sortant du four sont maintenus à 800-1000°C par injection d'air préchauffé qui brûle une partie du CO. A ces températures, le zinc n'est pas réoxydé par CO₂. Les gaz contiennent alors 5% Zn, 9-14% CO₂ et 18-23% CO.

Le plomb est réduit et forme un bullion qui collecte le cuivre. La scorie obtenue contient 0,5 à 1% Pb mais elle est riche en zinc : 5-9% (le plus souvent 7%). Quand on cherche à réduire cette teneur, on réduit du fer (loupes de fer).

Pour le reste, la scorie contient 14 à 22% SiO₂, 16 à 30% CaO, 36 à 42% FeO, 2-3% S, le rapport CaO/SiO₂ doit être maintenu égal à 1,2.

Le condenseur comporte plusieurs rotors qui pulvérise un brouillard de plomb dans lequel le zinc se condense brusquement et se solubilise. Dans le condenseur, le plomb à 550°C dissout 2,50% Zn, il sort dans une goulotte extérieure et refroidit jusqu'à 440° où il ne dissout plus que 2,25% Zn. Le zinc se sépare par décantation et est enlevé par débordement, il contient alors \pm

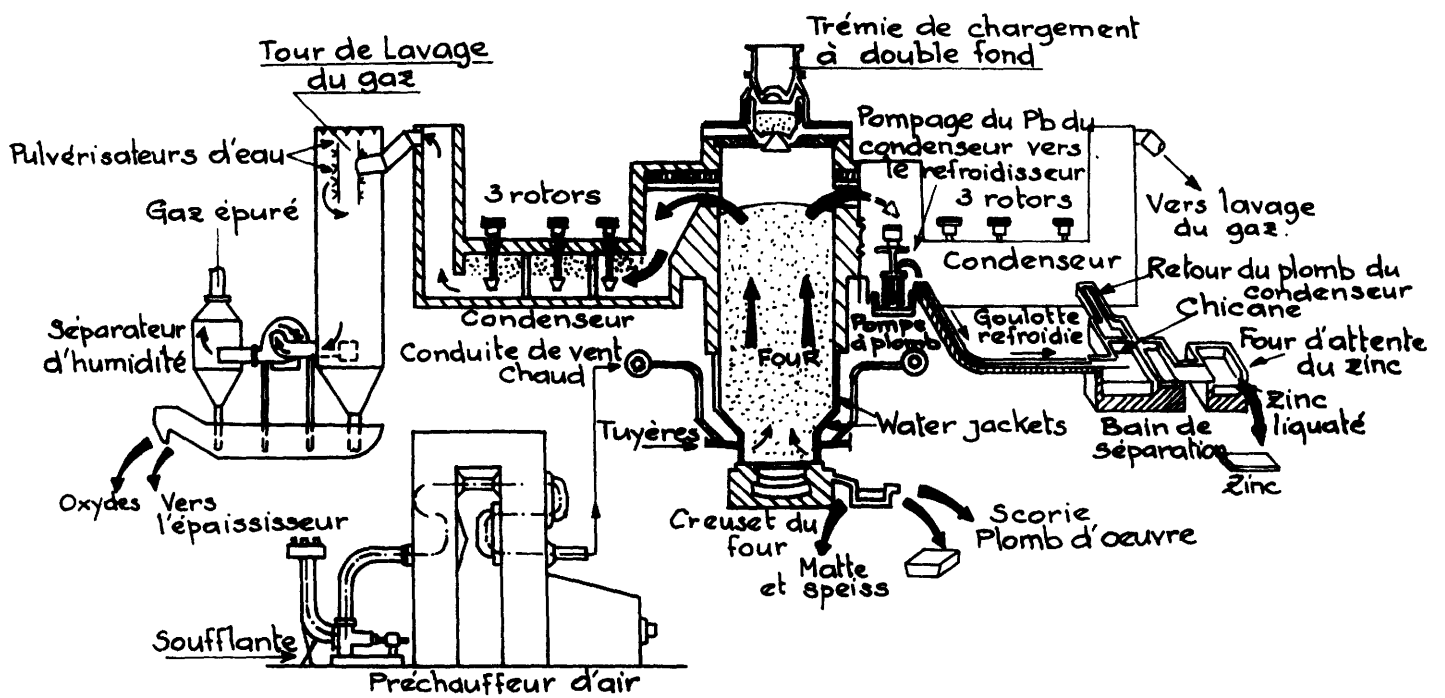


Fig.11 Schéma du procédé Impérial Smelting.

1,3% Pb. Dans le condenseur, il se forme des écumes plus ou moins oxydées et le rendement direct en zinc est seulement de 75 à 78%. Pour la bonne marche du four, les teneurs de zinc et de plomb dans les charges traitées sont bien établies :

	maximum	moyenne	minimum
Zn	50	40	34
Pb	22	18	12

La consommation globale de coke est de l'ordre de 0,8 t/t Zn. Le rendement après recyclages atteint dans les installations les plus modernes : 92% pour le zinc, le plomb et l'argent et 70% pour le cuivre.

Le zinc produit est impur, il doit être raffiné dans des colonnes type New-Jersey.

3.3 BIBLIOGRAPHIE

BINETTI, G., *et al.*, (1975)

Combined zinc-lead smelting : recent practice and developments, JOURNAL OF METALS, vol. 27, n° 9, p. 4-11.

LUMSDEN, J., (1972)

The physical chemistry of the zinc blast furnace, METALLURGICAL CHEMISTRY, National Physical Laboratory, p. 513-526.

MORGAN, S.W.K., (1956-1957)

The production of zinc in a blast furnace, TRANS. I.M.M. vol. 66, p. 553-565.

MORGAN, S.W.K., *et* WOODS, S.E., (1971)

Application of the blast furnace to zinc smelting, METALS AND MATERIALS, Metallurgical Reviews n° 156, novembre, p. 161-174.

DEUXIEME PARTIE

**APPLICATION DES PROCÉDES METALLURGIQUES
EMPLOYÉS ACTUELLEMENT DANS LA C.E.E.**

CHAPITRE 4

ALLEMAGNE (REPUBLIQUE FEDERALE)

4.1 USINE DE DUISBOURG DE LA DUISBURGER KUPFERHUTTE (D.K.H.)

4.1.1 INTRODUCTION

La Duisburger Kupferhütte est située à Duisbourg en bordure du Rhin et à proximité de l'embouchure de la rivière Ruhr.

La création de la société en 1876 résulte de l'entente entre dix usines chimiques réalisant le grillage des pyrites, pour valoriser les cendres obtenues comme résidus des divers grillages.

Le site de Duisbourg a été choisi à cause de sa position géographique centrale et à cause des excellentes communications fluviales et ferroviaires dont il bénéficiait.

Le grillage des pyrites dans les usines chimiques avait pris une extension considérable au milieu du 19ème siècle pour ré-

pondre aux besoins croissants en acide sulfurique, quand le soufre naturel utilisé jusqu'alors pour sa fabrication était devenu trop onéreux et trop peu abondant sur le marché européen. L'acide sulfurique est nécessaire à la fabrication de multiples produits chimiques comme les engrais, les peintures, les détergents, les fibres synthétiques, les produits pharmaceutiques, etc.

Le grillage des pyrites donne un résidu riche en fer mais qui ne peut être traité directement au haut-fourneau à cause de ses impuretés (cuivre, soufre, zinc); il contient également des quantités appréciables d'autres métaux non ferreux.

Au 19ème siècle, les cendres de pyrite étaient riches en cuivre (2 à 4%) et la demande de ce métal était très élevée, ce qui explique le nom donné à la nouvelle société qui, à cette époque, revendait aux sidérurgistes le minerai de fer qu'elle produisait.

Actuellement, les activités de la société se sont diversifiées de telle sorte que sa dénomination a un caractère trop limitatif, puisque en dehors du Cu, elle produit ses propres fontes et Zn, Co, Au, Cd, Ag, Tl et leurs sels ainsi que Na_2SO_4 .

Ses trois principaux actionnaires sont maintenant BASF, BAYER et HOECHST. Elle traite encore les cendres de pyrite ($1,8 \cdot 10^6$ t/an) d'une douzaine d'usines qui les reçoivent du monde entier, mais principalement d'Espagne, de Chypre, de Grèce et de Turquie. Les deux tiers des cendres de pyrite produites en Europe Occidentale sont traitées par la société. Les cendres de pyrite ont des compositions qui varient dans les limites suivantes :

	%
Fe	42-60
Gangue (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO ...)	3-17
S	1,5-6
Cu	0,1-4
Zn	0,5-11
Pb	0,02-1,2

	grammes par tonne
Co	50-6.000
Ni	10-1.500
Mn	300-3.000
Ag	5-80
Au	0,1-2
Cd	30-200
Tl	5-100

Lors de la visite de l'usine, les valeurs récupérables approximatives étaient, en pour cent:

Fe	56,5	Cu	1,1	Zn	2,4
Na ₂ SO ₄	8,-	Co	0,015	Ni	0,0065
Cd	0,005	Ag	0,003	Au	0,3 g/t

Mais en dehors des pyrites, la société traite aussi actuellement de nombreux résidus et sous-produits de la pyrométallurgie et de l'hydrométallurgie des métaux non ferreux. Parmi ces sous-produits, on citera :

- les solutions résiduelles contenant Cu et/ou Zn (saumures, solvants, effluents, solution de gravures, etc);
- les boues contenant les métaux non ferreux et, en particulier, les boues de la purification des eaux;
- les ciments cupro-arsénifères;
- les résidus de l'électrolyse du zinc;
- les poussières, cendres, écumes, poussières de broyeurs, scories, mattes et autres résidus des usines de fusion, de raffinage et de réduction des métaux;
- les catalyseurs épuisés, les feuilles recouvertes de dépôts électrolytiques, les scraps de batterie, etc.

En plus, la société est spécialisée dans le traitement des concentrés mixtes Cu-Zn. Ainsi l'usine donne un exemple remarquable de l'utilisation complète de matériaux (62.10^6 t depuis sa

fondation) qui, sans elle, auraient donné des montagnes de résidus. Elle permet ainsi la protection de l'environnement et l'économie des matières premières.

4.1.2 PRODUCTION

A partir des divers éléments contenus dans les résidus traités, les principales productions de l'usine sont :

- a) Fe : l'usine produit d'abord le "purple ore", un oxyde de fer particulièrement pur, sans phosphore. Une tonne de cendres de pyrite donne, en moyenne, 850 kg de ce minerai dont une partie est vendue aux sidérurgistes. Mais la majeure partie est traitée par la société DKH elle-même. Elle produit environ 520.000 t/an de fontes spéciales dont on compte 70 variétés différentes. Pour ce faire, elle dispose de trois hauts-fourneaux. Dans un four à arc, elle produit également de l'acier granulé utilisé à la production de fer carbonyle, de poudre de fer, de pigment, d'aimants et de catalyseurs. Enfin, elle produit aussi du minerai aggloméré.

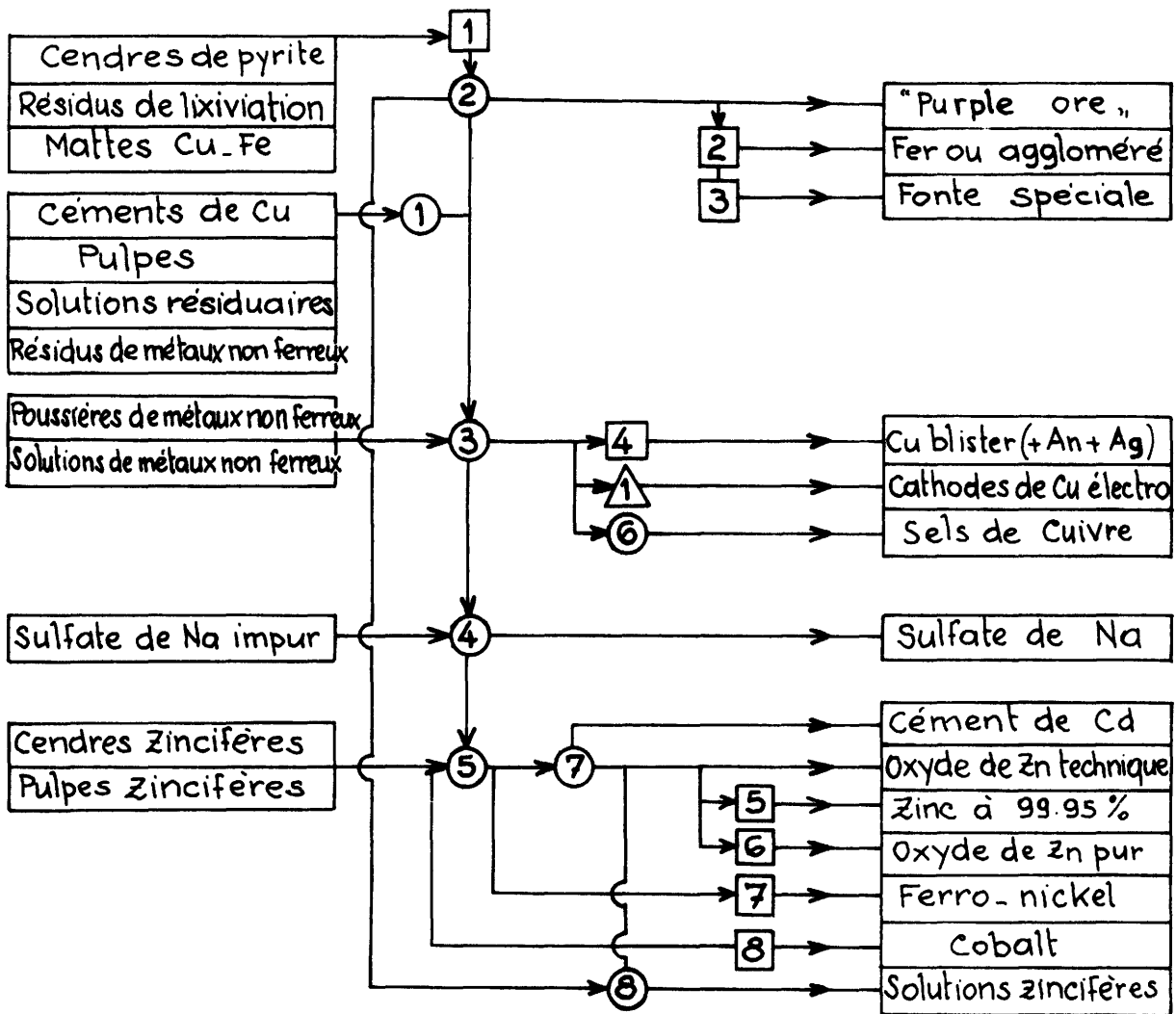
- b) Cu : le cuivre produit est raffiné électrolytiquement (>99,9% Cu) et livré sous forme de cathodes ou de "wire bars". Une partie du cuivre est récupérée sous forme d'oxychlorure utilisé comme fongicide.

- c) Zn : une partie du zinc est produite sous forme de métal purifié à 99,5% ou 99,95%. La plus grosse partie du zinc est transformée en oxyde technique ou purifié. Enfin, le zinc est également fourni en solutions de sulfate ou de chlorure.

- d) Na₂SO₄ : le sulfate de sodium est produit à la pureté de 99,9% et vendu pour les industries du verre, du textile, du papier, des films, etc.
- e) Co : le cobalt est produit pur (98,99%) ou sous forme de ferro-cobalt à 85% Co.
- f) Cd : le cadmium est produit pur à 99,99%.
- g) Ag : l'argent pur est coulé en lingots de 30-35 kg.
- h) Au : l'or fin est à la teneur 99,99%, en lingots de 1 ou 12,5 kg.
- i) Tl : le thallium est vendu sous forme de sulfate à 99,95% de Tl₂SO₄; c'est un poison pour les rongeurs.
- j) In : l'indium est vendu sous forme métallique pour l'électronique.
- k) Pb : le plomb est produit sous forme métallique ou sous forme de cyanamide de plomb comme pigment antirouille
- l) Scorie de haut-fourneau : cette scorie broyée est vendue aux cimenteries.
- m) Pièces de fonderies diverses

4.1.3 RHEOGRAMME DE L'USINE

Le rhéogramme de l'usine est donné à la figure 12; il comporte des sections hydrométallurgiques, pyrométallurgiques et électrolytiques. Le principe de traitement est un grillage chlorurant des cendres de pyrite avec 8 à 10% de NaCl à 450-600°C.



○ Hydrométallurgie

- 1 Recyclage
- 2 Lixiviation
- 3 Précipitation de Cu.
- 4 Section du Sulfate de Na
- 5 Section du zinc
- 6 Sels de cuivre
- 7 Section du Cadmium
- 8 Solutions zincifères

□ pyrométallurgie

- 1 Grillage
- 2 Agglomération
- 3 Four à cuve
- 4 Fusion du Cu
- 5 Fusion du Zn
- 6 Dékama
- 7 Fusion du Ni
- 8 Fusion du Co

△ électrométallurgie

- 1 Electrolyse du Cu.

Fig. 12 - Rhéogramme de l'usine D.K.H.

Le grillé, lixivé dans l'eau et l'acide dilué, donne un résidu qui est le "purple ore", minerai de fer et une solution qui contient les métaux non ferreux et le soufre; ces derniers éléments seront séparés les uns après les autres pour donner les métaux et les sels.

4.1.4 BROYAGE ET GRILLAGE (figure 13)

Les cendres de pyrite et le sel sont déchargés par des grues sur ponts roulants depuis les péniches en bordure du Rhin et sont transportées par des convoyeurs à courroies de caoutchouc jusqu'à l'aire de stockage où les différents envois sont séparés pour pouvoir réaliser des mélanges de composition constante. Le mélange est ensuite criblé et broyé à 6 mm, puis transporté par courroies vers un des 35 fours de grillage.

Les fours de grillage sont des fours à soles multiples à 9 et 11 soles superposées, similaires aux fours de grillage des pyrites.

Le processus de chloruration qui doit transformer les composés des métaux non ferreux et le soufre en sels solubles en laissant le fer sous forme d'oxyde insoluble est très complexe; il comporte une "désintégration" beaucoup plus malaisée à décrire que le grillage des sulfures.

De plus, contrairement au grillage classique, le grillage chlorurant exige un supplément considérable de chaleur qui lui est apporté par du gaz de haut-fourneau, brûlé sur les seconde et quatrième soles du four. La sole centrale où la température est la plus élevée est à 600°, ce qui est très peu comparé aux autres grillages métallurgiques. Cette température doit être maintenue rigoureusement constante pour obtenir à la lixiviation des chlorures, des sulfates et des sels doubles des métaux non ferreux, entièrement solubles. Les gaz de combustion sont riches en SO₂,

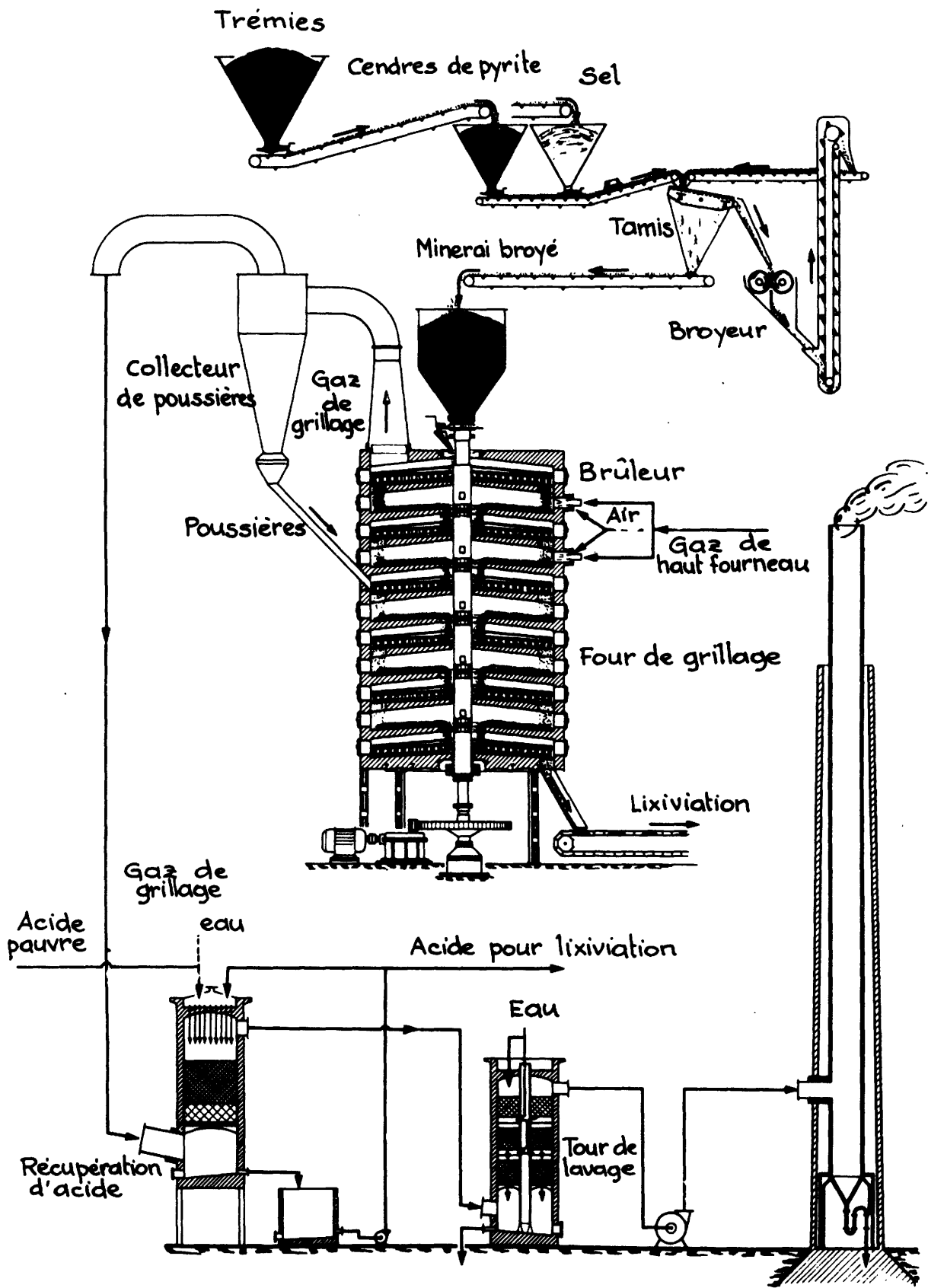


Fig.13 Broyage et grillage à DKH

en SO_3 , mais aussi en H_2S . Ils sont traités dans une tour de lavage et donnent de "l'acide de tour" utilisé à la lixiviation. Un second lavage intensif est nécessaire avant la connexion des gaz à la cheminée. L'acide de tour correspond à HCl dilué à la concentration de 7%.

4.1.5 LIXIVIATION (figure 14)

Le grillé quitte le four à 400°C et est transporté par convoyeur à plaques d'acier ou élévateur à godets vers la section de prélixiviation (ou d'humidification). Il y est mouillé et refroidi sur une large table rotative pour éviter, d'une part, les ennuis dus à la chaleur et aux poussières et pour assurer, d'autre part, une uniformité constante à la lixiviation. Le grillé est alors transporté par ponts roulants depuis la fosse de prélixiviation jusqu'aux tanks de lixiviation de 150 à 300 t.

L'extraction est réalisée par percolation : le lixiviant alimenté au-dessus du tank percole à travers le grillé chaud et est extrait à la base du réservoir à travers un filtre constitué de couches de gravier et de briques résistant aux acides. La durée de rétention, y compris le lavage à l'eau chaude, est d'environ de 2 à 3 jours. Pendant les 15-20 premières heures, la solution des caniveaux à la base des tanks de lixiviation est concentrée en sels et est de couleur vert-bleu. Cette solution cuivreuse concentrée est pompée hors du circuit pour traitement ultérieur. Quand la teneur en sels tombe en-dessous d'une valeur critique, une certaine quantité d'acide de tour est ajoutée à la solution pauvre en sel; le mélange est alors recyclé vers le tank qui vient de recevoir du grillé frais.

L'or requiert un traitement spécial : il faut ajouter de l'eau chlorée dans le tank après lixiviation pour cuivre. La solution ainsi obtenue est une solution aurifère, en réalité pauvre en or et un peu plus concentrée en cuivre.

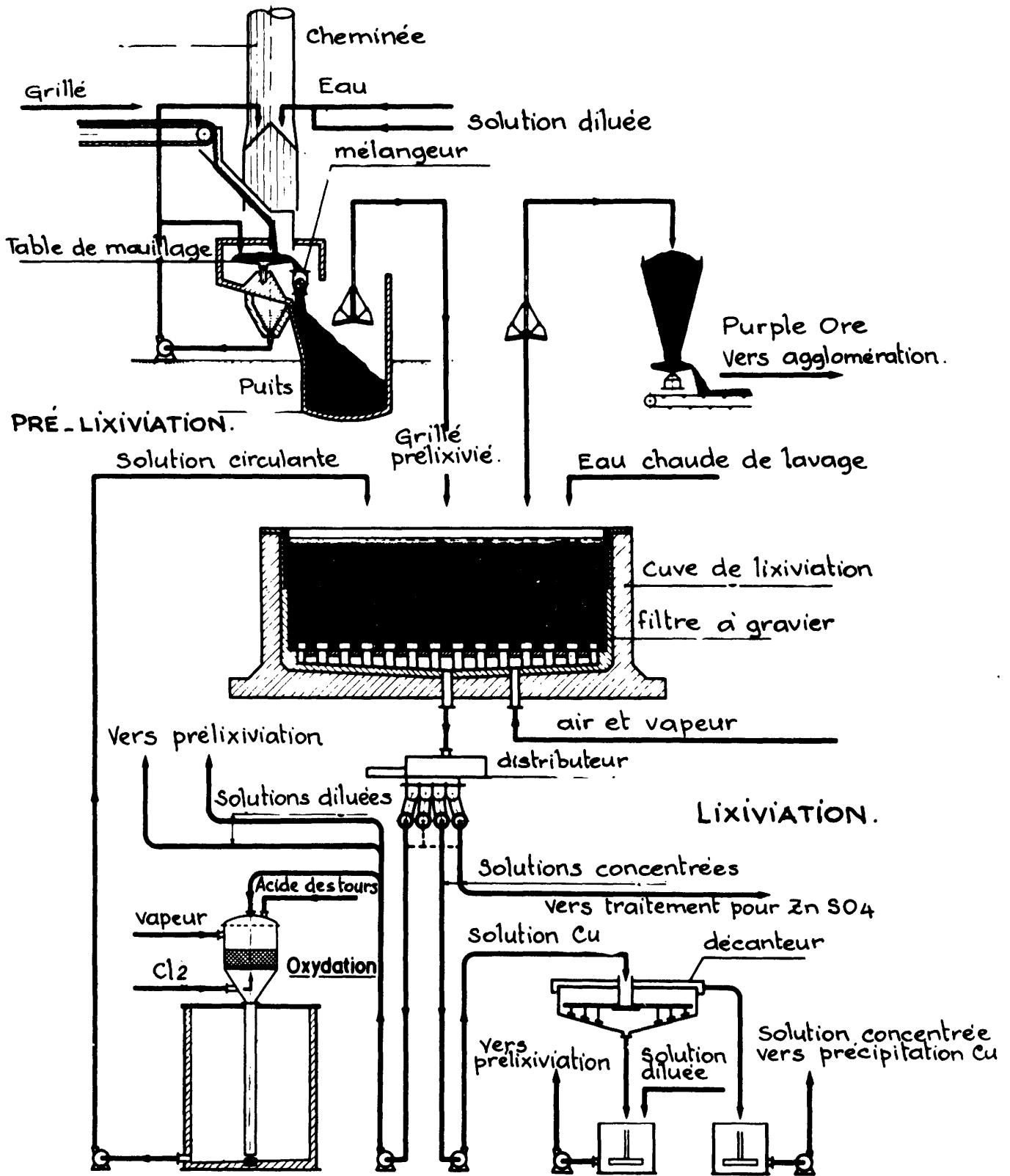


Fig.14 Lixiviation à DKH

Le plomb contenu dans les cendres de pyrite n'entre pas en solution car il reste sous forme de sulfate insoluble même après le grillage chlorurant.

La Société ne traite le plomb qu'à partir de poussières enrichies en plomb lors du grillage des pyrites. Ces poussières sont recueillies dans les gaz aboutissant à la fabrication d'acide sulfurique. Ces poussières sont alors traitées à chaud dans des solutions concentrées de NaCl. Après quelques réactions intermédiaires, on finit par obtenir, avec de la cyanamide de calcium pour l'apport nécessaire, la cyanamide de plomb qui constitue un excellent pigment antirouille.

4.1.6 "PURPLE ORE", AGGLOMERATION ET PRODUCTION DE FONTE

Les résidus de la lixiviation sont constitués par un minerai de fer riche (61-63% Fe) et très pauvre en P, en S et en métaux non ferreux. C'est le "purple ore" dont une partie est vendue aux sidérurgistes.

Une autre partie est traitée par la société DKH. Comme le minerai est trop fin et trop humide pour être chargé au haut-fourneau, il est mélangé à 10% de fines de coke et aggloméré sur bande Dwight-Lloyd. L'aggloméré chaud est refroidi par l'air sur une courroie sans fin en acier jusqu'à une température qui permet son transport aux hauts-fourneaux par convoyeurs à courroies en caoutchouc.

La Société dispose de quatre hauts-fourneaux qui, d'une part, produisent les fontes spéciales et, d'autre part, les gaz de combustion nécessaires au grillage, aux sècheurs, aux fours de fusion de cuivre et aux réchauffeurs d'air. Quant à la scorie, elle est broyée et vendue aux cimentiers.

Une caractéristique particulière des hauts fourneaux de DKH est

une coulée de plomb argentifère, goutte à goutte, indépendante de la coulée de la fonte.

Le plomb ne s'allie pas à la fonte et est tellement fluide à la température du haut fourneau qu'il percole à travers les briques en carbone du creuset à la base duquel il est recueilli. Aux ouvertures de décharge spéciales pour le plomb, sa coulée est assistée par des injections de gaz.

Une fonderie équipée de cubilots complète les installations sidérurgiques : elle produit des pièces coulées résistant aux acides.

4.1.7 SECTION DE PRECIPITATION ET D'ELECTROLYSE DU CUIVRE

Dans cette section, unique en son genre, l'extraction du cuivre est réalisée dans 13 énormes tambours de 50 t de capacité, chacun, suivant le schéma de la figure 15. Dans les trois premiers tambours, on effectue un prétraitement destiné à diminuer la quantité de fer qui passera dans la solution où le zinc et le cobalt sont encore à récupérer. A cet effet, on ajoute à la solution les boues cuivreuses obtenues dans les autres tambours, où des scraps de fer ajoutés à la solution provoquent la cémentation du cuivre. En une demi-heure, la solution vire du bleu au rose car les sels de cuivre bivalents (chlorures et sulfates) sont transformés en sels monovalents incolores, la teinte rose étant due à la présence de cobalt.

La plus grande partie de ces sels monovalents est formée des chlorures qui précipitent à cause de leur faible solubilité et peuvent être filtrés dans un filtre à succion. Le reste du cuivre est précipité par le fer dans les autres tambours; le ciment a une couleur rouge-brun. Il faut approximativement 1 kg de scraps de fer par kg de cuivre à précipiter.

Puis la solution coule dans un bassin de dépôt d'où elle est pompée vers la section du sulfate de soude.

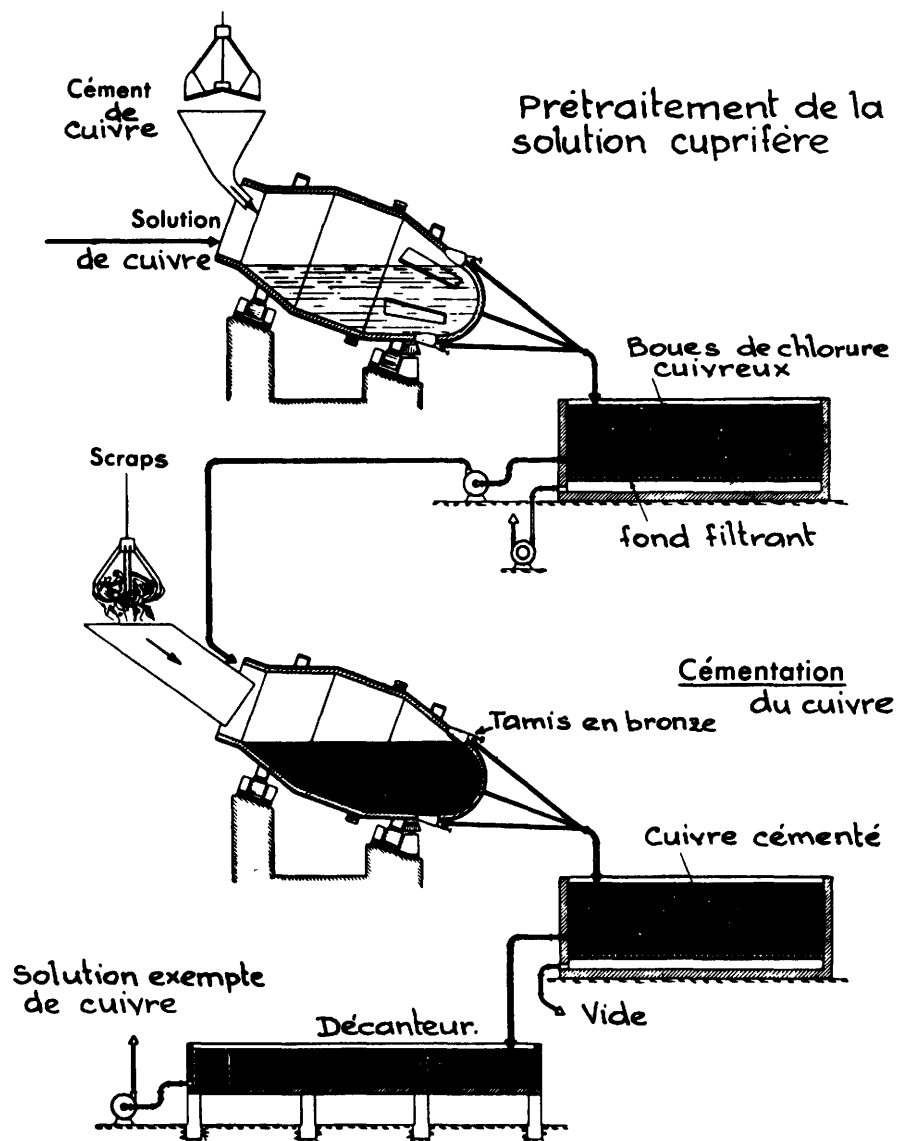


Fig.15 Précipitation du cuivre

Lors de la précipitation du cuivre, on obtient du chlorure cuivreux et des ciments de cuivre. Le chlorure cuivreux est traité à la chaux pour précipiter de l'oxyde de cuivre Cu_2O .

Ces produits contiennent les métaux précieux, mais aussi du fer et du chlore résiduaire ainsi que de nombreuses impuretés qu'il faut éliminer avant électrolyse.

Le schéma général du traitement est donné à la figure 16; il comporte quatre étapes principales : la mise en solution de l'oxyde, la lixiviation oxydante avec précipitation du fer, la purification et l'électrolyse.

La mise en solution de l'oxyde est réalisée à 45° par l'acide recyclé de l'électrolyse. Le reste du cuivre sous forme métallique très fine est lixivié à la seconde étape à 85° avec de l'acide concentré frais et sous pression d'oxygène dans des tanks à agitation mécanique.

Après lixiviation totale du cuivre, on arrête la mise d'acide mais on maintient l'injection d'oxygène pour oxyder le fer à l'état ferrique et le précipiter à un pH supérieur à 3. Cette opération dure 4 à 5 heures et le précipité est décanté et filtré.

Le but de la purification supplémentaire est surtout l'élimination du chlore. Pour ce faire, on déroute 15% de l'alimentation en oxyde de cuivre pour précipiter vers 40° le chlore de la solution sous forme de chlorure cuivreux.

La réaction est très rapide, plus ou moins 30 secondes, et le chlorure cuivreux peut être filtré et renvoyé au traitement initial avec la chaux.

L'électrolyse est réalisée dans deux rangées de 32 cellules contenant chacune 55 anodes en plomb antimonieux et 54 cathodes. L'électrolyte est alimenté à $27 \text{ m}^3/\text{h}$ avec des teneurs de 75 g/l Cu et 20 g/l H_2SO_4 . La solution recyclée à l'attaque contient 25-30 g/l Cu et 87 g/l H_2SO_4 . La densité de courant est de 200

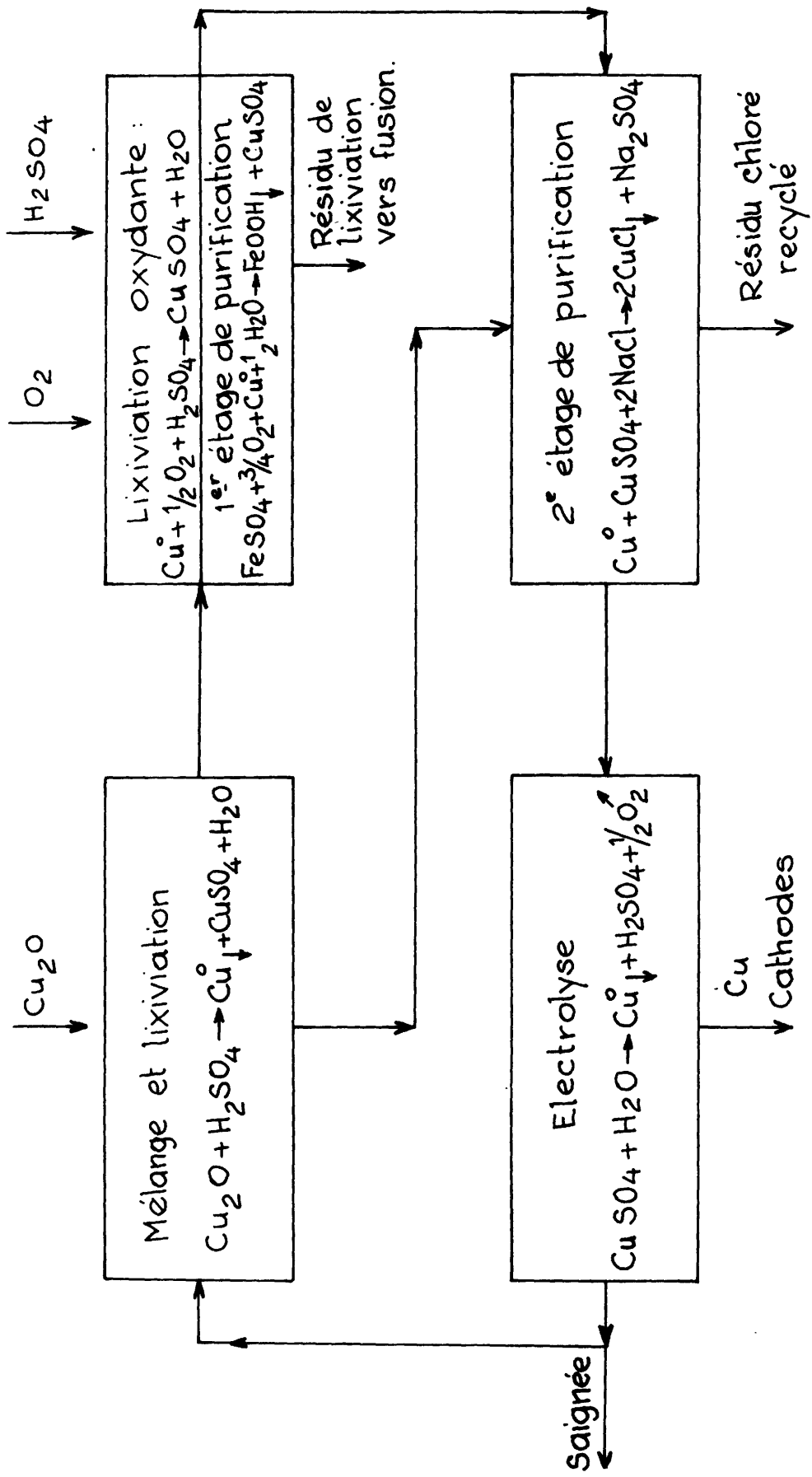


Fig.16. Schéma général de traitement des précipités Cuprifères

A/m², la température de 50°, le voltage est 1,9 V.

Cinq cellules sont réservées à la fabrication de feuilles amorces. Le cycle de neuf jours, après lesquels les cathodes pèsent environ 85 kg. La récupération du cuivre a été de 80% et le rendement de courant a été de 87% lors de la première année de mise en route de l'installation, mais ces chiffres seront certainement améliorés par la suite.

Les métaux précieux sont récupérés dans les boues anodiques.

4.1.8 SECTION DE L'OXYCHLORURE DE CUIVRE

Pour obtenir de l'oxychlorure de cuivre vert, on dissout le chlorure cuivreux dans une solution chaude de NaCl, puis on transvase la solution dans un autre réservoir où elle est soumise à l'action de l'air atmosphérique et où l'oxychlorure précipite. Cet oxychlorure est utilisé dans la fabrication de la soie artificielle et comme fongicide pour les vignes et les cultures de fruits et de légumes.

4.1.9 SECTION DU SULFATE DE SODIUM

La solution décuivrée contient une grande quantité de sulfate de sodium dissous. Ce sulfate est cristallisé sous forme de sel de Glauber. La solution est d'abord refroidie depuis 40-50°C jusqu'à environ 0°, température à laquelle le sel de Glauber précipite. Le refroidissement est réalisé par une vaporisation partielle de la solution dans le vide. Ce vide est obtenu par des jets de vapeur qui agissent suivant un principe analogue à la trompe à eau de laboratoire. Le refroidissement est réalisé en douze étages successifs. L'énergie est fournie par la vapeur d'une turbine située à la station électrique.

Le sel de Glauber cristallisé est séparé de la solution dans de grandes centrifugeuses contrôlées automatiquement. Comme ce sel (à 57% d'eau) n'est guère commercialisable, on le transforme en sulfate de sodium anhydre très pur. Pour ce faire, on le fond dans son eau de cristallisation et on répète la centrifugation au-dessus du point de transformation qui est de 32°C. Dans une première étape, les liqueurs sont recyclées au refroidissement sous vide. C'est dans une seconde étape qu'on obtient Na_2SO_4 anhydre.

4.1.10 EXTRACTION DU ZINC

Le schéma d'extraction du zinc est donné à la figure 17. Avant de précipiter le zinc, il faut purifier la solution des métaux valorisables comme Co, Cd et Tl qui y sont dissous, mais aussi du fer (qu'elle contient à la suite de la cémentation du cuivre), du manganèse et du nickel.

On précipite le fer en premier lieu avec de la chaux après l'avoir oxydé à l'état trivalent par de l'air et du chlore. Le solde des ions SO_4^- , qui n'ont pas été extraits en sel de Glauber, précipite sous forme de gypse avec le fer.

Les boues de fer et de gypse sont décantées, puis filtrées et lavées sur filtre rotatif. On sépare ensuite le cobalt en le précipitant par de l'hydroxyde de zinc après avoir oxydé la solution avec du chlore. Il est malaisé d'éviter la contamination du cobalt par le nickel. Les premiers précipités de Co contiennent aussi un peu de sels de Mn, Zn, Fe et Cu. On les purifie par un traitement thermique dans un four de calcination qui donne un oxyde mixte de Co et Mn.

On précipite ensuite Cd, Tl et In à la poudre de zinc. Le ciment est traité par un nouveau procédé relevant de la chimie des amalgames pour donner du cadmium métallique à 99,95%, du thallium métallique ou du sulfate de Tl, et de l'indium métallique.

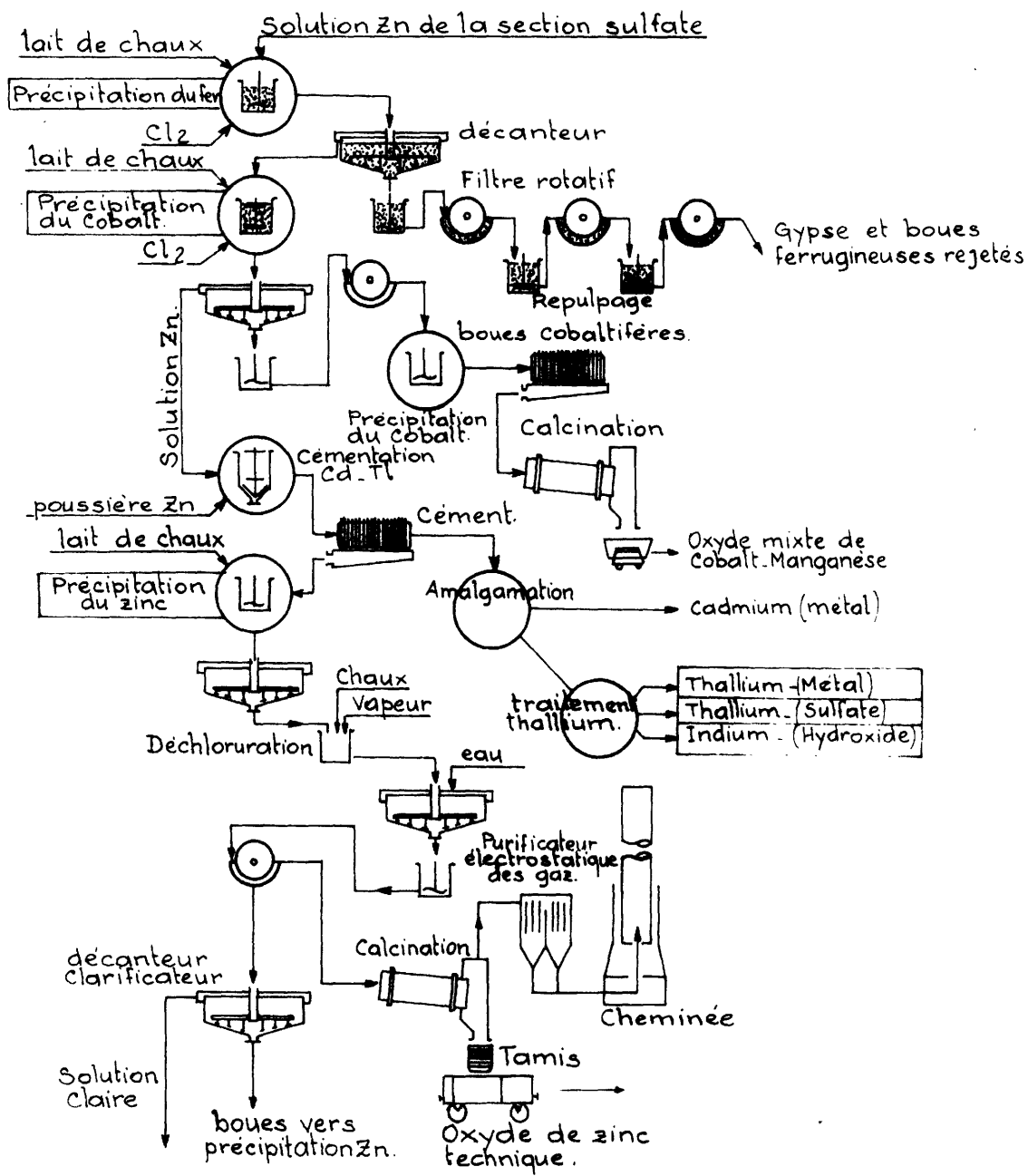


Fig. 17 Schéma d'extraction du zinc.

Enfin, on précipite le zinc de la solution avec de la chaux. Après décantation et filtration sur filtre rotatif, le gâteau est séché puis clinkérisé dans un four rotatif à 1350°. On obtient ainsi un oxyde de zinc technique à 70% Zn qui est légèrement pollué par le nickel et qui donne une couleur verte au produit obtenu. Cet oxyde convient à la fabrication du zinc métallique. Une autre partie de la solution zincifère est soumise à une purification spéciale plus poussée et le zinc est précipité avec de la soude pure. On obtient alors un oxyde de zinc très pur utilisé dans les industries du verre, des émaux, des céramiques, etc.

Après précipitation du zinc, la solution ne contient plus aucun métal de valeur.

4.1.11 FUSION DU COBALT

L'oxyde mixte de Co et Mn est réduit au four électrique qui donne du cobalt (fondu à 1500°C) tandis que le manganèse passe dans la scorie. Le cobalt est coulé à 1700°C et granulé dans un jet d'eau. La scorie du four électrique est ensuite traitée dans un petit haut fourneau pour récupérer le cobalt scorifié. Après raffinage, le premier traitement donne du cobalt à 99% tandis que le second traitement donne un ferro-cobalt à 90% Co.

4.1.12 INGENIERIE ET PRODUCTION D'ENERGIE

La Société DKH traite des résidus et des sous-produits très divers et très hétérogènes. Pour ces traitements, elle utilise un appareillage original qu'elle doit réaliser elle-même. C'est ce qui explique qu'un tiers seulement des 2.500 personnes qu'elle occupe est utilisé à la production. Le reste du personnel est employé

à la préparation des charges, à l'entretien ou à la création matériel et à une réorganisation constante des circuits et des traitements. Par exemple, la protection de l'appareillage contre la corrosion provoquée par les acides occupe une main d'oeuvre considérable. Le laboratoire de contrôle et le service de recherche occupent également un personnel nombreux.

L'énergie nécessaire à l'usine est économisée au maximum et une tonne de charbon suffit à la production d'une tonne de fonte à partir des cendres de pyrite, mais ce charbon n'est pas seulement utilisé pour fournir le coke du haut fourneau, mais aussi pour produire l'énergie électrique, l'air comprimé, les gaz de combustion, etc.

Quatre grands brûleurs fournissent la vapeur à 125-134 atm et 500-535°C. Cette vapeur est d'abord transformée en énergie électrique dans des turbines à basse pression de 12.000 à 20.000 kW. Ramenée à 2-3 atm, la vapeur sert ensuite à chauffer les solutions et à créer le vide aux refroidisseurs de la section Na_2SO_4 .

Les hauts-fourneaux fournissent un gaz de combustion bon marché pour le grillage, la calcination, les séchoirs et les fours de fusion. Ce gaz est stocké dans un gazomètre de 4.000 m³. En appoint, l'usine utilise également du gaz naturel et du fuel. Le Rhin fournit l'eau nécessaire à l'usine (6-7.000 m³/heure) principalement utilisée comme eau de refroidissement.

4.1.13 ENVIRONNEMENT

En traitant les résidus produits dans d'autres industries, la Société DKH joue un rôle important dans la protection de l'environnement en valorisant des quantités considérables de matières qu'il faudrait mettre en terrils et qui contiendraient des substances toxiques.

Les résidus, d'ailleurs peu importants, de l'usine elle-même sont totalement inertes et inoffensifs.

De plus, grâce à l'expérience acquise, l'usine a pu mettre en oeuvre des procédés de purification des eaux et des gaz pour d'autres sociétés. Elle a créé, en son sein, un "Département de l'Environnement", chargé des études de conception et de réalisation des projets et des contrôles nécessaires dans ce domaine. Une proportion importante des investissements de la société lui est consacrée.

4.2 USINES DE LA "METALLGESELLSCHAFT A.G."

La Division "Berzelius" Metallhütten-Gesellschaft mbh comprend trois usines qui produisent du zinc et du plomb. Il s'agit de l'usine à zinc de Duisburg, de l'usine à plomb de Binsfeldhammer et de la raffinerie de Braubach. Les renseignements sont extraits d'une récente publication de la Société, qui n'a autorisé aucune visite.

4.2.1 USINE A ZINC DE DUISBURG

L'usine à zinc de Duisburg comporte essentiellement la production primaire de zinc et de plomb dans un four à cuve Imperial Smelting, mis en service fin 1965.

Les capacités de production atteignent annuellement 32.000 t de plomb décuivré et 85.000 t de zinc de toutes qualités. La charge est agglomérée sur une grille Dwight-Lloyd, système Lurgi, de 75 m². Les gaz de grillage sont envoyés dans une installation de production d'acide sulfurique à double catalyse, système Lurgi, d'une capacité de 11.000 t/mois.

Le four à cuve Imperial Smelting a une surface de 16,65 m²; le zinc obtenu peut être raffiné dans une installation New-Jersey d'une capacité de 35.000 t/an. Parmi les sous-produits obtenus, le cadmium peut être retraité par lixiviation dans une installation capable de 250 t/an de métal, tandis que le cuivre peut être produit par électrolyse capable de fournir 1800 t/an de cathodes.

L'usine de Duisburg comporte aussi un atelier de briquetage à chaud pour les matières secondaires oxydées, capable de 60.000 t/an, et un atelier de traitement au four Waelz pour les matières premières pauvres, d'une capacité de 80.000 t/an. Ces deux

ateliers permettent à la Société de retraiter des matières secondaires comme de la scorie de four à plomb, d'anciens résidus de fours à zinc, des résidus de lixiviation et des poussières sidérurgiques.

4.2.2 USINE A PLOMB DE BINSFELDHAMMER

Cette usine est capable de produire 90.000 t/an de plomb de toutes qualités.

La fonderie de plomb comporte une bande d'agglomération Dwight-Lloyd de 28,5 m², avec recirculation des gaz pauvres; une installation de fabrication d'acide sulfurique par contact, système Lurgi, d'une capacité de 110 t/j H₂SO₄ à 95%; deux fours à cuve de réduction, de 10 m² et 7 m², respectivement, de surface aux tuyères, et chargeant 4,5 à 5 t/j de coke par m² de surface aux tuyères.

La raffinerie de plomb comporte les opérations suivantes :

- décuivrage par le procédé Colcord
- extraction de l'antimoine en discontinu
- désargentation par le procédé Parkes
- dézingage sous vide
- débismuthage par le procédé Kroll-Betterton.

Cette usine comprend aussi deux fours rotatifs pour le retraitement de matériaux secondaires et de sous-produits, ainsi qu'une installation de préparation mécanique des batteries au plomb, par le procédé Stolberg, d'une capacité de 150 t/poste de travail.

4.2.3 USINE A PLOMB DE BRAUBACH

Cette usine à plomb possède une capacité de production de 60.000 t/an de métal de toutes qualités.

La surface bâtie occupe 65.000 m².

Il n'y existe pas de production primaire de plomb, mais pour le retraitement de matières secondaires, quatre fours rotatifs courts de 4 m de longueur et 3 m de diamètre.

La raffinerie de plomb comprend les opérations suivantes :

- décuivrage par le procédé Colcord
- extraction de l'arsenic et de l'antimoine dans des fours continus
- désargentation par le procédé Parkes
- dézingage sous vide suivant St Joseph Lead et Penarroya
- débismuthage par le procédé Kroll-Betterton.

La coulée en lingots est faite sur une machine rectiligne de 25 t/heure.

4.3 RAFFINERIE DE PLOMB DE NORDDEUTSCHE AFFINERIE

Depuis 1925, Norddeutsche Affinerie raffine le plomb par le procédé Harris. Une raffinerie électrolytique sert au retraitement de plomb riche en bismuth et préraffiné au Harris.

La raffinerie de plomb de N.A. est prévue pour pouvoir accepter les types de plomb d'oeuvre les plus différents, avec des analyses d'impuretés très variables.

Le rhéogramme général de la raffinerie est schématisé à la figure 18.

Le décuivrage est réalisé en deux stades :

1. Ecumage ou prédécuivrage
2. Décuivrage par le soufre.

Le nickel et le cobalt passent dans l'écume au premier stade, qui est réalisé à 420° avec addition de l'écume pauvre en cuivre du décuivrage au soufre. Une partie importante de l'arsenic, de l'étain et de l'antimoine est également enlevée dans la première écume. Le décuivrage par le soufre a lieu après l'élimination de Te, As, Sn et Sb par le procédé Harris. Ce décuivrage est dû à l'addition de soufre à froid (320°), à raison de 1,7 kg S/t Pb (procédé Colcord).

Le plomb contenant plus que 0,01% Te après le premier décuivrage est débarrassé du tellure par addition, dans un appareil Harris, de 7 kg NaOH/kg Te environ, à 460°. Par retraitement du gâteau obtenu, qui retient 60 à 90% du tellure contenu dans le plomb, on peut obtenir 1,5 à 2 t/t Te sous forme d'une boue noire titrant 50 à 65% Te.

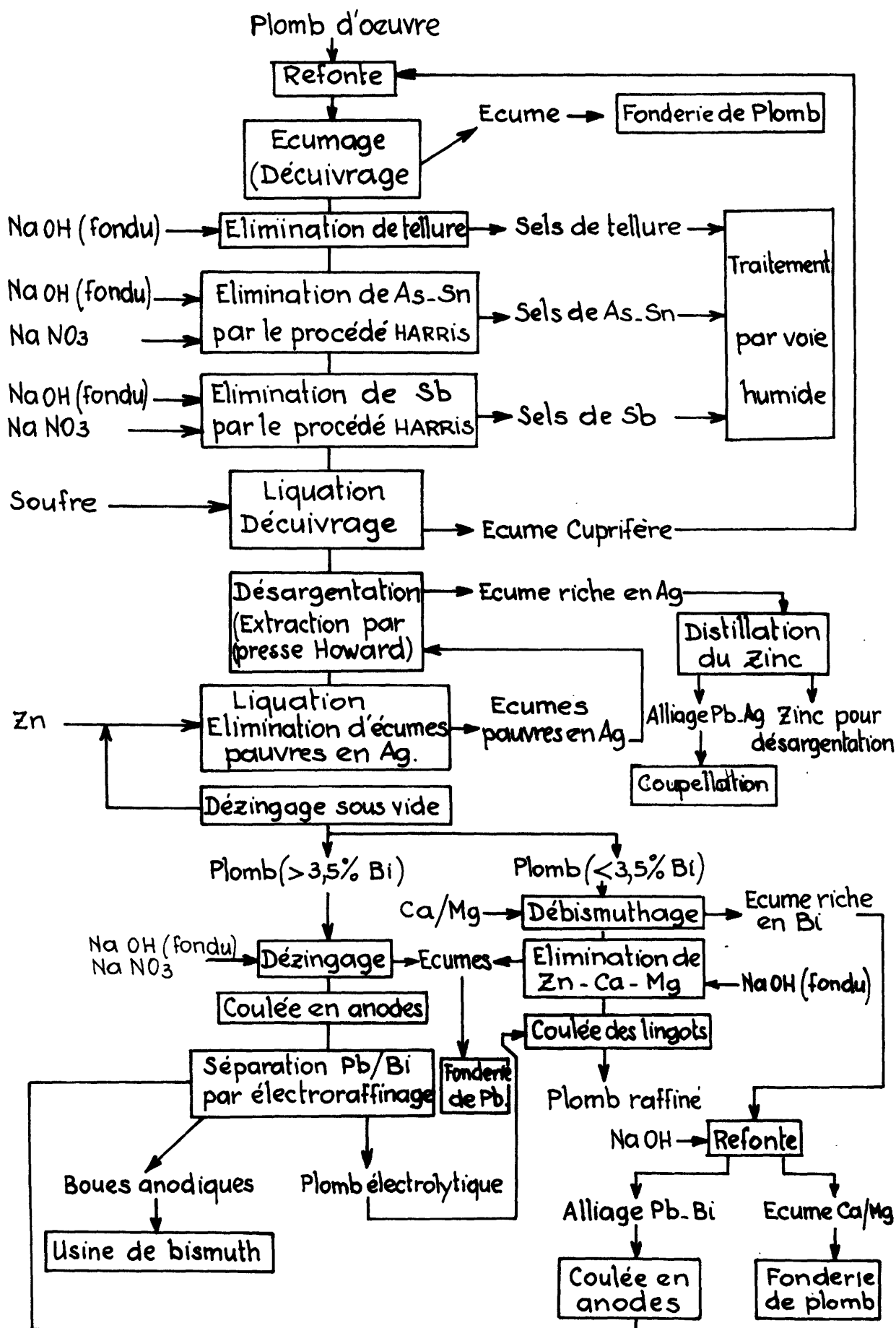


Fig. 18 Raffinerie de Plomb - NORDDEUTSCHE AFFINERIE

L'arsenic et l'étain sont ensuite éliminés par NaOH + NaNO₃ en machine Harris, en n'emportant qu'une faible proportion de l'antimoine. Celui-ci est éliminé de la même manière dans une opération ultérieure.

Le retraitement de ces sels par voie humide sépare du stannate calcique de l'arséniate calcique, de l'antimoniante sodique "gris" et de l'antimoniante "blanc".

La désargentation est faite par le procédé Parkes, et généralement en deux stades. L'écume pauvre du second stade est recyclée au premier stade, à une température de 460°.

Au second stade, on ajoute le zinc frais (environ 25% du total), le zinc recyclé et la température est abaissée vers 320° pour séparer l'écume pauvre. Le cuivre restant est presque entièrement éliminé au cours de la désargentation. L'écume riche (environ 10% de M.P.) est traitée vers 800° au four Faber du Faur pour distiller la majeure partie du zinc, l'alliage Pb-Ag restant passant ensuite à la coupellation.

Le plomb désargenté est dézingué à 520-580° dans une cuve soumise à un vide de 5.10^{-3} Torr.

Le plomb obtenu, qui contient moins de 3,5% Bi, est débismuthé par le procédé Kroll-Betterton au Ca/Mg. L'opération est réalisée en un seul stade et en discontinu, avec un rendement de l'ordre de 98%. L'écume bismuthifère, tenant en moyenne 10% Bi, est refondue avec NaOH; Ca et Mg s'oxydent et forment une écume recyclée, tandis que l'alliage Pb 8% Bi est coulé en anodes de 200 kg pour le raffinage électrolytique.

Le plomb contenant plus de 3,5% Bi est coulé en anodes et raffiné électrolytiquement en bain de fluosilicate. Chaque anode nourrit deux cathodes en 12 jours, avec une tension moyenne de 0,5 V et une densité de courant de 160 A/m².

Les deux types de plomb débismuthé sont traités vers 400° avec NaOH + NaNO₃ pour enlever les dernières traces de Zn, Ca et Mg. Le plomb est ensuite coulé en lingots de 50 kg sur une machine rectiligne Sheppard.

4.4 USINES A ZINC ET PLOMB DE "PREUSSAG A.G. METALL"

4.4.1 INTRODUCTION

Preussag A.G. Metall possède en propre une fonderie, Hüttenwerk Harz, sise à Goslar-Oher. L'usine thermique de production de zinc a une capacité de 100.000 t/an de zinc et l'usine à plomb a une capacité de 45.000 t/an de plomb. En 1976, ces usines ont produit 60.000 t de zinc et 31.000 t de plomb.

Les principaux sous-produits obtenus sont l'acide sulfurique, un bullion d'argent, du mercure et du cadmium.

L'usine à plomb traite uniquement des scraps; elle ne sera donc pas décrite dans ce rapport.

4.4.2 ALIMENTATION

L'usine traite surtout 80% des concentrés de blende provenant des mines de la Société, et une petite quantité de concentrés étrangers. L'ensemble représente 125.000 t/an.

4.4.3 GRILLAGE ET REDUCTION

Les concentrés sulfurés sont grillés dans deux appareils Dwight-Lloyd de 50 m² chacun. Les gaz produits sont recyclés jusqu'à tenir 5% de SO₂ et sont traités pour acide sulfurique dans une installation de contact à double catalyse, qui fonctionne sans problèmes. Au grillage, 55% du plomb et 85% du cadmium sont éliminés.

La charge des fours de réduction, des creusets verticaux New-Jersey de 10 m de hauteur, comprend, approximativement, 60% de grillé, 40% d'oxydes clinkérisés ou autres, moins de 10% d'oxydes étrangers (calamines, par exemple) et 20% de résidus recyclés (venant des acheteurs de zinc), scraps, zinc dur, écumages, etc. Ces derniers matériaux ne sont pas briquetés et n'exigent pas un supplément de réducteur, mais seulement un appoint de gaz de chauffage des creusets.

Le grillé et les oxydes sont broyés très finement, puis mélangés à de la liqueur sulfiteuse (2-3%), de l'argile (1-2%) et du charbon. Ce mélange est briqueté et cokéfié dans des fours spéciaux, dont un type est autogène. Le cadmium est récupéré dans les gaz.

Les gaz des creusets verticaux passent dans des condenseurs "splash" puis, après lavage, sont envoyés dans les chambres de combustion. Les gaz de combustion passent dans des chaudières de récupération dans des chambres à sacs pour récupérer les poussières et enfin à la cheminée. Les résidus solides, qui ont conservé la forme originelle des briquettes, contiennent 2-3% Zn et plus de 40% C. Le rendement de zinc dans l'ensemble "four + condenseur" atteint 92%, et au total, plus de 96%.

Le zinc produit est de qualité GOB à 99,5% Zn et 0,2-0,25% Pb. Une partie de ce zinc peut être raffinée à la qualité SHG, et pour ce faire, deux colonnes New-Jersey à plomb et une colonne à cadmium sont actuellement en construction.

4.4.4 *TRAITEMENT DE MATIERES SECONDAIRES*

Pendant longtemps, la Société a exploité des fours de concentration métallurgique, appelés "Halb-Schacht ofen", produisant de l'oxyde de zinc à partir de matières premières diverses, dont 50% de résidus. La production de zinc devant être réduite, ces

fours ont été arrêtés en 1977 pour réduire la quantité de matières premières à traiter et pouvoir supprimer l'emploi d'oxydes clinkérisés. Il apparaît que ce type de four n'est plus économique et ne sera plus remis en service.

Par contre, la Société envisage de construire un four-cyclone mis au point par LURGI et BABCOCK (pour la récupération de la vapeur); ce four, prévu pour 1980, doit traiter des résidus à 40% C et 6-7% Zn; en plus, il pourra traiter un supplément d'anciens résidus repris aux stocks, ce qui est intéressant pour diminuer la pollution des eaux souterraines par lixiviation atmosphérique des métaux contenus. Le four-cyclone pourra aussi traiter de la scorie; il n'exigera pas de briquetage préliminaire et la main d'oeuvre sera moins nombreuse.

Le four-cyclone produira des oxydes à 55% Zn et 15-18% Pb, qui seront densifiés au four rotatif avant d'être chargés dans les creusets verticaux; il fournira aussi une matte à 50% Fe, 5-10% Cu, contenant de l'argent, et une scorie à rejeter au terril. Ce four traitera 40.000 t/an de scorie et une petite quantité de concentré cru ou d'oxyde sera ajoutée s'il faut régler la teneur en soufre.

L'économie de cette nouvelle technique va sans doute dépendre avant tout du prix des métaux.

L'usine possède aussi deux fours rotatifs, l'un pour le retraitement des poussières, scraps de Pb et Zn, etc, l'autre pour la déchloruration des résidus.

4.4.5 PROBLEMES DES SOUS-PRODUITS

A. Eaux

La section de grillage possède une installation de traitement

des eaux de lavage des gaz; celles-ci sont neutralisées, et parfois aussi précipitées par FeS ou des réactifs organiques, ce qui permet le recyclage des précipités.

B. Fluor

La quantité de fluor est contrôlée par l'achat de concentrés à teneur limitée; si nécessaire, on pourrait installer une tour à empilages.

C. Indium

Après retraitement des poussières de grillage des concentrés de Rammelsberg dans un four rotatif de 40 m de long, on obtient un plomb d'oeuvre contenant l'indium.

De plus, les poussières de plomb venant de Nordenham sont enrichies au four rotatif court jusqu'à 40% de cadmium, et après lixiviation, on obtient un résidu de plomb contenant l'indium. La production de ce métal peut atteindre 0,8-1 t/an.

D. Mercure

Le mercure provient surtout des concentrés de blende de Boliden et aussi de Bad Grund.

Les gaz de grillage sont épurés, de sorte que l'acide produit contient moins de 1 ppm Hg.

Les poussières plombifères des Cottrells, après ajout de résidus venant de l'industrie chimique (50%) sont traitées par un procédé spécial qui produit 80-200 t/an Hg.

4.5 USINE A ZINC DE PREUSSAG-WESER-ZINK GmbH

4.5.1 INTRODUCTION

PREUSSAG-WESER-ZINK GmbH est une association 75% PREUSSAG-25% PENARROYA, qui a construit une usine d'électroextraction du zinc à Nordenham, près de Brême. La capacité de l'usine, mise en service en 1972, s'élève actuellement à 120.000 t/an de zinc.

4.5.2 STOCKAGE DES CONCENTRES

L'usine est alimentée par des concentrés importés, provenant surtout de Suède, d'Irlande, d'Amérique du Sud et du Canada; les navires de haute mer peuvent accoster aux quais de l'usine.

Les concentrés sont transportés, par une courroie couverte de 260 m de longueur, jusqu'à la halle de stockage de 132 m x 30 m, qui peut contenir environ 65.000 t, ce qui correspond à une production d'environ 3 mois.

4.5.3 GRILLAGE ET FABRICATION D'ACIDE SULFURIQUE

Le grillage est réalisé dans un réacteur à lit fluidisé VM. Lurgi de 90 m² (le plus grand du monde), capable de traiter 580 t/jour. Le lit a une hauteur de 2 m et une température de 1000°; il contient 4 à 6 éléments de refroidissement pour le contrôle de la température; le volume de gaz atteint 54.000 Nm³/h.

Les gaz, tenant 10,5-11,5% SO₂, sont refroidis à 350° dans une chaudière de récupération du type Lamont à circulation de gaz horizontale, qui produit 28-33 t de vapeur à 40 atü et 290°/h.

Les gaz passent ensuite dans deux cyclones et dans deux électrofiltres secs à deux champs d'électrodes; l'épuration humide comporte une tour de lavage, et, en parallèle, trois électrofiltres primaires, trois réfrigérants et trois électrofiltres secondaires.

Les gaz, au débit maximum de 70.000 Nm³/h passent alors à la fabrication d'acide sulfurique par contact à double catalyse, d'un rendement de 99,6%. La production d'H₂SO₄ 100% atteint 565 t/j, ou 190.000 t/an. Les gaz résiduels sont évacués par une cheminée de 125 m de hauteur.

4.5.4 LIXIVIATION

La lixiviation se déroule en trois stades, après réchauffage de la pulpe à 95-98° : stade neutre et chaud, stade acide et chaud, précipitation de jarosite.

Les opérations sont effectuées dans douze cuves en acier inoxydable de 120 m³; chacune peut recevoir une addition pesée de grillé. Il y a trois décanteurs primaires et deux décanteurs laveurs, ainsi que cinq filtres rotatifs à tambour, de 50 m² de surface filtrante, pour la filtration des résidus.

4.5.5 PURIFICATION

La solution neutre est purifiée en deux stades par de la poudre de zinc. L'opération est discontinue; au premier stade, on précipite surtout Cu, Ni et Co, tandis qu'au deuxième stade, on précipite le cadmium.

L'atelier comporte 2 cuves de chauffage, 6 cuves de cémentation et 2 cuves de vérification de 200 m³ de volume utile; 10 filtres-

presses séparent un cément de Cu vendu à une raffinerie, et un cément de cadmium qui est concentré, et comprimé en briquettes à 99% Cd, raffinées à Goslar.

4.5.6 ELECTROLYSE

Après passage dans six réfrigérants atmosphériques, la solution purifiée est électrolysée dans trois circuits de 140 cellules, en rangées doubles de 2x14. Chaque cellule contient 44 cathodes de 1,22 m² et 45 anodes. La densité de courant atteint au maximum 650 A/m², et la durée de dépôt est de 24 heures. Les cathodes sont pelées manuellement.

4.5.7 FUSION ET COULEE

Les cathodes sont refondues dans deux fours à induction à température contrôlée et munis d'une installation de dépoussièrage. Le zinc, titrant plus de 99,995%, est coulé à raison de 30 t/h en lingots de 27,5 kg sur deux roues de coulée; il est évidemment possible de couler d'autres formats.

Il existe aussi un atelier de fabrication de 8.000 t/an de poussières de zinc.

4.5.8 PROBLEMES D'ENVIRONNEMENT

Comme le mélange de concentrés est constant et à très basses teneurs en mercure et sélénium, il n'y a pas de problème; le cas échéant, Hg + Se + S pourraient être séparés par un procédé spécial et envoyés pour retraitement à Goslar.

Il n'y a pas de résidu Pb-Ag à valoriser, car le plomb y est mal payé et il y a peu d'argent dans les concentrés. Ce résidu est envoyé, avec la jarosite, dans un bassin imperméabilisé avec une feuille de plastique; quand il sera comblé, le terrain sera semé et servira à des lotissements.

La Société considère qu'il n'y a que deux voies possibles pour retraiter la jarosite :

- retraiter une jarosite à haute teneur en zinc par hydromé-tallurgie ou au four Waelz;
- envoyer au terril une jarosite à basse teneur en métaux.

Une partie de l'électrolyte doit être régulièrement soutirée; jusqu'à présent, il n'y a pas de problème, car une société vient enlever la saignée sans frais.

4.6. USINE A PLOMB DE PREUSSAG-BOLIDEN-BLEI GmbH

La Société Preussag-Boliden-Blei est une association à parts égales des deux sociétés, qui possède une fonderie de plomb à Nordenham, près de Brême. La capacité de l'usine, qui a été mise en service en 1959, est égale à 120.000 t/an de plomb raffiné.

Les gaz de grillage sont capables d'assurer la production d'environ 50.000 t/an d'acide sulfurique; l'atelier de fabrication est interconnecté avec celui de l'usine à zinc située au même endroit.

L'usine possède deux fours à cuve traitant l'aggloméré d'un grillage Dwight-Lloyd à vent aspiré descendant; la production de plomb d'oeuvre atteint 80.000-90.000 t/an. La petite quantité de matte produite (1000-3000 t/an) est vendue. La scorie, qui était traitée par soufflage jusqu'en 1970, contient 3 à 7% de zinc suivant l'alimentation (par exemple, 25.000 t/an de concentrés très purs de Bad Grund sont traités à Nordenham, tandis que les concentrés pauvres de Rammelsberg sont vendus à une usine I.S.P.); cette scorie sert à la construction de digues ou de fondation de routes.

Le raffinage du plomb par voie thermique est classique. L'antimoine, en faible quantité, est recueilli dans des poussières traitées pour donner du plomb antimonieux et arsénifère, qui est vend après dilution par du Pb-Sb pour la fabrication des batteries. Il n'y a pas de débismuthage, car on achète uniquement des concentrés pauvres en bismuth. Annuellement, l'usine produit 100 t de Doré Au+Ag à raffiner. La production de plomb raffiné vient du plomb d'oeuvre de l'usine, de 20% de plomb d'oeuvre acheté et de 10% de déchets et résidus de plomb.

4.7 USINE A ZINC DE RUHR-ZINK GmbH

Ruhr-Zink GMBH est une filiale à part entière de Metallgesellschaft, qui a mis en service, en 1968, une usine d'électrolyse de zinc sise à Datteln, dans la Ruhr.

Les capacités de production de l'usine, qui a été agrandie depuis, étaient 110.000 t/an de zinc, 700 t/an de cadmium et 250.000 t/an d'acide sulfurique.

L'usine comportait, à l'origine :

- le grillage dans deux réacteurs V.M. Lurgi à lit fluidisé, de 55 m² de surface chacun; les gaz sont épurés et transformés en acide sulfurique par double catalyse, pour fournir 165.000 t/an d'acide à 96%;
- la lixiviation en discontinu, en un seul stade neutre et à chaud; le lavage du résidu dans trois décanteurs à contre-courant; la filtration et le séchage du résidu avant expédition;
- la purification classique en deux stades;
- l'électrolyse à 600-750 A/m² pendant 24 heures, à une température de 39-40°; le rendement de courant atteignant 91%, et la consommation moyenne d'énergie, 3240 kWh/t;
- la fusion des cathodes, pelées manuellement, dans un four à induction de 1000 kW, consommant 105 kWh/t.

Depuis lors, la Société a mis en activité un nouveau procédé de lixiviation, avec traitement acide chaud des résidus et précipitation du fer par un procédé jarosite modifié par la Société elle-même.

En 1975, une nouvelle halle d'électrolyse d'une capacité de 35.000 t/an a été mise en service; les nouvelles cathodes ont une surface de 2 m² (contre 1,2 m² pour les anciennes) et sont

pelées mécaniquement sur une machine Mitsui; la densité de courant est nettement plus basse, à 450 A/m^2 , et la consommation énergétique a été diminuée jusqu'à 3.100 kWh/t .

La Société n'a pas autorisé de visite, ni de discussion technique, car elle est en train de modifier tout le procédé et ne peut actuellement fournir de renseignement sur sa nouvelle technologie.

4.8 BIBLIOGRAPHIE

ADAMI, A., et al., (1969)

Drei Jahre Zinkerzeugung im IS-Schachtofen bei "Berzellius", ERZMETALL, vol. 22, n° 5, p. 207-214.

DIETRICH, A., (1962)

Die Entwicklung der elektrothermischen Zinkgewinnung auf der Duisburger Kupferhütte, ERZMETALL, vol. 15, n° 4, p. 181-189.

DIETRICH, A., (1963)

Electrothermal recovery of zinc, JOURNAL OF METALS, vol. 15, n° 11, p. 830-834.

DUMONT, H., et MULLER, E.A., (1970)

Processing of zinc and lead bearing residues in the half-shaft furnace process by Preussag AG Metall, Oker, West Germany, AIME WORLD SYMPOSIUM ON MINING AND METALLURGY OF LEAD AND ZINC, vol. II, Extractive Metallurgy, chap. 14, p. 389-408.

EMICKE, K., et al., (1971)

Bleiraffination bei der Norddeutschen Affinerie, ERZMETALL, vol. 24, n° 5, p. 205-215.

PRIOR, K., (1970)

Die Norddeutsche Affinerie, Hamburg, 60 p.

SAROWY, B., (1969)

The electrolytic zinc plant at Datteln, REVIEW OF THE ACTIVITIES, Metallgesellschaft AG, n° 12, p. 6-15.

SCHMIDT, H.J., (1972)

Eröffnung der Preussag-Weser-Zinkelectrolyse in Nordenham, ERZMETALL, vol. 25, n° 6, p. 305-306.

SEIFFERT, K., (1967)

The modernization of the Berzellius zinc smelter, REVIEW OF THE ACTIVITIES, Metallgesellschaft AG., n° 10, p. 2-9.

TEWORTE, W., (1969)

Die Duisburger Kupferhütte, Duisburg, 60 p.

VON ROEPENACK, A., (1969)

Ergebnisse der Zinkelectrolyse Datteln der Ruhr-Zink GmbH, ERZMETALL, Beiheft "SYMPOSIUM HYDROMETALLURGIE", p. 133-138.

VON ROEPENACK, A., et WIEGANG, V., (1977)

Bau und Betriebsweise einer vollmechanisierten Bäderhalle zur elektrolitischen Zinkgewinnung, ERZMETALL, vol. 30, n° 7-8, p. 330-334.

WUTHRICH, H.R., et VON ROEPENACK, A., (1970)

The electrolytic zinc plant of Ruhr-Zink GmbH, Datteln, West Germany, AIME WORLD SYMPOSIUM OF MINING AND METALLURGY OF LEAD AND ZINC, vol. II, Extractive Metallurgy, chap. 9, p. 247-268.

EMICKE, K., et al., (1970)

Lead refinery and auxillary byproduct recoveries at Nord-deutsche Affinerie (N.A.), Hamburg, West Germany, AIME WORLD SYMPOSIUM ON MINING AND METALLURGY OF LEAD AND ZINC, vol. II Extractive Metallurgy, chap. 30, p. 867-890.

CHAPITRE 5

BELGIQUE

5.1 USINE A PLOMB DE HOBOKEN, SOCIETE METALLURGIE HOBOKEN OVERPELT

5.1.1 INTRODUCTION ET SCHEMA GENERAL

En 1887, à Hoboken, commune située sur l'Escaut dans la banlieue d'Anvers, une société allemande créa une usine de désargentation et de raffinage du plomb d'oeuvre qui devint productrice de Pb au début du siècle. Au lendemain de la guerre 1914-1918, cette usine fut reprise par une société belge qui est devenue, à présent, "METALLURGIE HOBOKEN-OVERPELT". Cette usine s'est spécialisée dans le traitement de charges mixtes contenant du plomb et du cuivre. Elle est devenue une usine de production totalement intégrée comportant toutes les séquences de traitement métallurgique depuis les minerais et concentrés jusqu'à l'obtention de métaux de haute pureté.

Au siège de Hoboken, elle produit le plomb mais aussi de nombreux autres métaux comme les divers métaux précieux, l'étain, l'antimoine, etc, et réalise le convertissage des mattes de cuivre.

Au siège de Olen, elle produit le cuivre électrolytique mais aussi les semi-conducteurs, les sels de cobalt et de nickel, etc.

Au siège de Overpelt, elle produit le zinc électrolytique, le cadmium, etc.

Installée loin des sources d'approvisionnement en minerais, l'usine de Hoboken se caractérise par une très grande souplesse elle est susceptible de traiter des minerais très divers mais aussi tous les matériaux secondaires de récupération, les déchets, les scraps, etc.

La figure 19 donne le rhéogramme général de l'usine de Hoboken.

5.1.2 RECEPTION - ECHANTILLONNAGE - CALCUL DES CHARGES

Les lots des divers matériaux reçus sont indexés suivant leur traitement probable : grillage, fusion, etc ; ils sont pesés et analysés et toutes ces données sont transmises à un ordinateur.

Lors du déchargement, 5 à 100% des lots sont échantillonnés, suivant leur hétérogénéité. Quatre à six semaines sont nécessaires pour que les poids et analyses soient agréés entre les deux parties intéressées.

L'échantillonnage dispose d'une surface de 50.000 m² et emploie 75 ouvriers. Cette section est susceptible de traiter jusqu'à 25 lots de matières diverses par jour, qui arrivent en barges fluviales, en containers, en wagons ou en camions. Elle dispose de machines automatiques pour ouvrir les fûts de 200 litres, d'un incinérateur pour les matières plastiques, de 3 fours à induction, de presses, d'une évideuse, de 3 fours à creuset, de foreuses, de scies, etc.

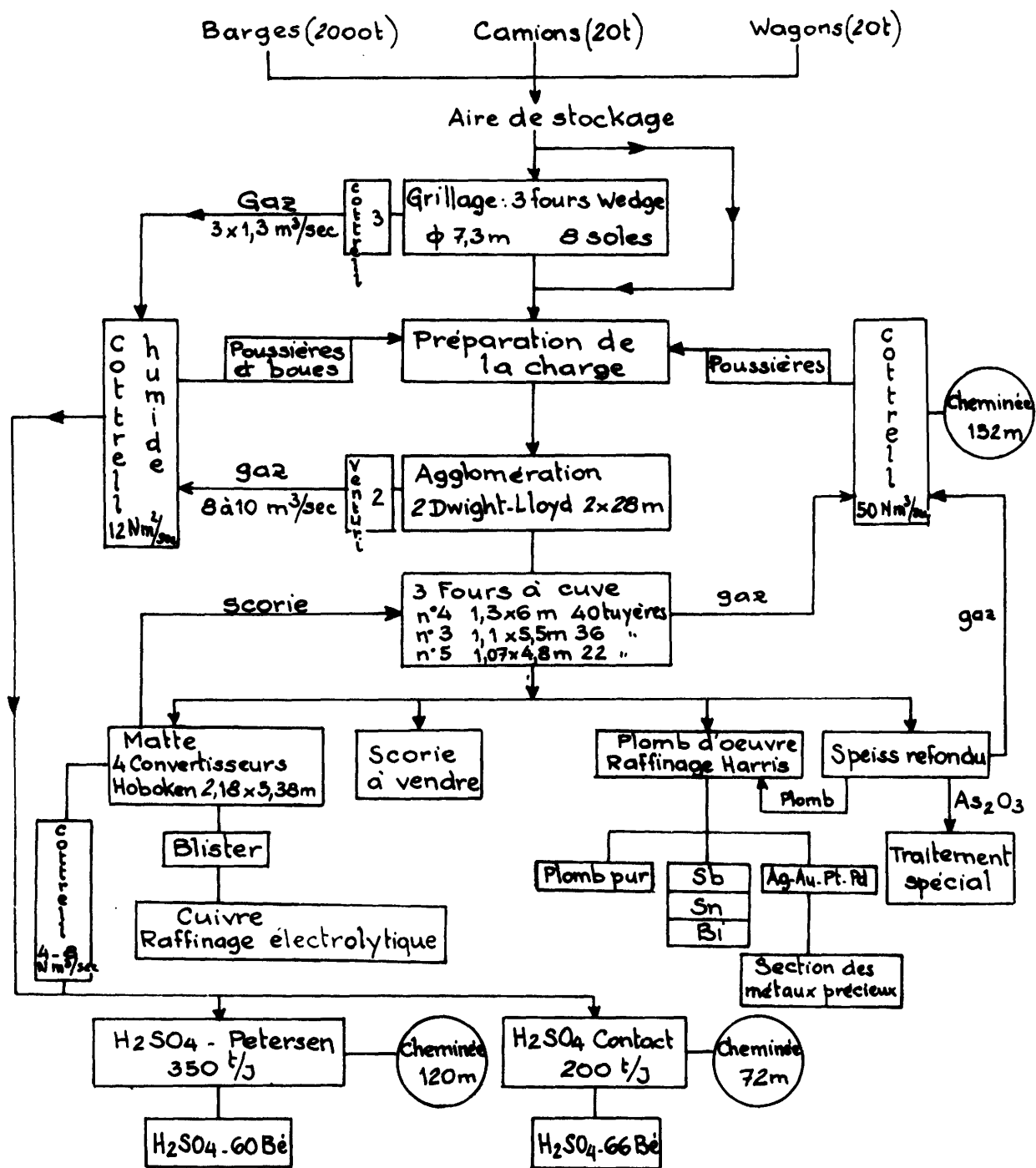


Fig. 19 Rhéogramme général de l'usine de Hoboken

Elle dispose aussi de concasseurs, de broyeurs et de cribles pour traiter les échantillons, d'un mélangeur de 400 l, d'un sècheur de boues et de 5 lignes finales de préparation des échantillons.

L'énorme variété de minerais, de concentrés, de boues, de poussières et de résidus divers que l'usine de Hoboken doit traiter l'a obligée de coordonner les différents renseignements nécessaires à la préparation des charges grâce à un ordinateur IBM 370/125 qui lui transmet les données techniques et économiques pour des métaux aussi divers que Ag, Au, Pt, Pd, Rh, Pb, Cu, Sb, Sn, Bi, Cd, Ni, etc. L'ordinateur calcule la teneur de chaque métal ou des éléments de la gangue tout au long du rhéogramme de traitement. Il peut simuler diverses possibilités de traitement. Pour chaque charge théorique, un système de 24 équations donne la teneur des métaux et composés dans tous les produits obtenus. Il résout aussi le rhéogramme idéal de traitement avec les durées des opérations, les productions obtenues et la répartition des éléments entre les diverses phases. Enfin, il fournit les données économiques pour les coûts des diverses opérations.

5.1.3 GRILLAGE

HOBOKEN possède 7 fours Wedge d'une capacité variant de 60 à 100 t/jour. Le grillage est autogène. Les facteurs critiques sont :

- 1) le point de fusion des concentrés : pour les matériaux plombifères, la température doit rester aussi basse que possible;
- 2) la désulfuration à opérer : les gaz produits sont de $1,3 \text{ Nm}^3$ par four et par seconde et la teneur en SO_2 est 7-8% dans le traitement d'un concentré à 30% S; mais certains mélanges ne contiennent que 15% S;
- 3) la volatilisation de As et Sb.

Les gaz sont épurés dans un Cottrell sec puis dans un Cottrell humide avant d'être envoyés à la fabrication d'acide sulfurique. Les Cottrell humides traitent aussi les gaz d'agglomération; ils consistent en quatre doubles sections parallèles de 10 plateaux de 6 m^2 , soit une surface totale de 960 m^2 . Les plateaux sont distants de 250 mm.; il y a 110 fils de tantale par section; le volume des gaz est 12-13 Nm^3/sec ; l'eau égale $2,3 \text{ m}^3/\text{h}$ par section, le voltage est 50.000 V et le courant de décharge est de 100 mA. Habituellement, les liqueurs servent à humidifier la charge d'agglomération; elles sont parfois filtrées et le gâteau obtenu est retraité.

Les charges contenant plus de 20% S sont ordinairement grillées avant agglomération sur D.L. On obtient par exemple :

	Poids	% Pb	Cu	Bi	SiO ₂	Fe	S	SO ₃
concentré cru	1000	36,2	14,4	0,43	2,1	17,1	23,7	2,5
grillé	875	38,5	15,3	0,46	2,3	18,2	10,3	3,1

Voici quelques caractéristiques des fours Wegde à soles multiples :

diamètre extérieur : 6,7 m
réfractaires : 35% Al₂O₃
surface des soles : 216 m²
épaisseur de couche : 3 à 8 cm
vitesse de rotation : 0,2 à 0,5 tour par minute.

5.1.4 PREPARATION DE LA CHARGE ET BROUAGE

Le premier mélange se fait par grue suivant les indications de l'ordinateur. Les facteurs prépondérants pris en considération sont la viscosité de la scorie, son volume et la répartition des métaux à la fusion.

Puis la charge est transportée en wagons qui sont élevés par une grue de 10 t pour leur décharge dans quatre trémies de 150 t au sommet de l'atelier de concassage. Ce concassage, comporte deux circuits principaux, un pour les fines et l'autre pour les gros morceaux.

Les très fins sont directement déchargés d'une des trémies sur un convoyeur à courroie Robson vers quatre trémies de 120 t surplombant l'agglomération.

Les fines et les fines retour d'agglomération peuvent aussi être déchargées d'une des trémies de 150 t sur un convoyeur qui alimente le broyeur à marteaux dont la décharge est transportée de même en tête d'agglomération.

D'autres matériaux comme les mattes et les agglomérés trop gros nécessitent un concassage : ils sont déversés sur un crible à rouleaux dont le refus est concassé dans deux concasseurs à machoires de 120 CV puis dans deux concasseurs à cylindres de 60 CV. Le passant et le produit des concasseurs à cylindres est criblé sur crible rotatif et expédié aux trémies d'agglomération. L'aggloméré de retour est concassé à 8 mm en évitant le mieux possible les grains inférieurs à 1 mm. Les moteurs de ces appareils sont raccordés pour permettre un démarrage rationnel et pour "stopper" le circuit en cas de panne d'un appareil. La lubrification est réalisée par une station centrale. Une ventilation énergique protège les travailleurs contre les poussières et les gaz ainsi ventilés sont dépoussiérés dans des chambres à sacs.

Caractéristiques du concassage :

Surface de la grille du crible rotatif	: 1,5 m ²
Diamètre du tambour ondulé	: 242 mm
Espaces entre rouleaux :	: 20 mm
Ouverture minimale du concasseur à machoires	: 20 mm
Concasseur à marteaux	: 4 à 7 marteaux de 15 t

1er broyeur à cylindres	:	18 mm entre cylindres
2ème broyeur à cylindres	:	5 mm entre cylindres
Crible rotatif	:	section octogonale
Surface de criblage	:	12 m ²
Diamètre des ouvertures	:	8 mm
Angle d'inclinaison	:	10°

5.1.5 AGGLOMERATION

La charge est constituée de concentrés, de divers matériaux crus, de fondants mais aussi de 100 à 200% de retour finement broyé pour améliorer les caractéristiques d'agglomération et ramener la teneur en soufre à 7-8%. Quand du minerai siliceux n'est pas disponible, on supplée par du sable ou des sous-produits siliceux.

Voici une charge typique :

concentrés mixtes Pb-Cu	:	30%
grillé	:	14%
minerai siliceux	:	10%
calcaire	:	10%
poussières recyclées	:	18%
divers	:	18%

L'humidité est portée à 6-7% avec les liqueurs des Cottrell et de l'eau des deux mélangeurs. La durée de rétention en mélangeur est 20 sec et l'humidité est contrôlée à la main. De plus, la charge est ainsi homogénéisée. La charge est amenée aux 2 D.L. par des courroies alimentées par 12 trémies.

La section comporte 2 Dwight-Lloyd de 2 m x 35 m à aspiration vers le bas et à une seule passe - 1 à 1,5% de grésil de coke est normalement ajouté pour favoriser la préréduction du plomb.

Chaque bande a 12 boîtes à vent, plus une d'allumage au gaz naturel ou mieux au soufre élémentaire liquide pour améliorer de

\pm 7% la teneur en SO_2 des gaz (5,2%). Les gaz pauvres (1-2% SO_2) des deux premières boîtes sont recyclées dans les boîtes centrales isolées par des plateaux.

Les gaz sont épurés dans des épurateurs Venturi, dans des tours de lavage et aux Cottrell humides. Grâce aux recyclages, plus de 99% du soufre brûlé est récupéré. L'aggloméré tombe sur un crible vibrant. Le + 20 mm est bon pour le four à cuve, sa teneur en soufre est \pm 2%. Le passant est transporté par wagonnets et déversé grâce à une grue dans la section de concassage. Il n'y a guère de production de plomb sur les grilles parce que les charges sont relativement pauvres en plomb et riches en cuivre : c'est une des raisons pour lesquelles Hoboken a opté pour le vent aspiré descendant.

La demande en aggloméré au four à cuve est souvent déficitaire parce que la capacité de production du four a été considérablement augmentée par l'adoption d'air enrichi en oxygène. On y supplée par l'ajoute de diverses matières agglomérées et d'écumes de raffinage.

Quelques caractéristiques des bandes d'agglomération Dwight-Lloyd:

Vitesse d'avancement	0,5 à 1,2 m/min
Surface totale des boîtes à vent	114 m ²
Grilles	2 x 0,68 m
Nombre de grilles	116
Nombre de barreaux par grille	50
Alliage pour grille	Acier à 13% Cr
Surface des boîtes à gaz riche	37 m ² (btes 2-3-4-5) pour 2 D.I
Surface des boîtes à gaz recyclé	77 m ² pour 2 D.L.
Epaisseur du lit	10 à 16 cm
Taux de production d'aggloméré	500-750 t/j
Gaz riches	5-6 Nm ³ /sec par D.L.
Gaz pauvres recyclés	8-9 Nm ³ /sec par D.L.
Surface d'allumage	1,8 m ²
Gaz naturel consommé	2,5-3 Nm ³ /t d'aggloméré
Moteur de commande	29,5 CV

5.1.6 FOUR A CUVE

L'aggloméré est mélangé à du coke, à des mattes pauvres pour satisfaire les besoins en soufre, à des écumes plombifères et à la scorie du convertisseur pour former un lit transporté par pelle mécanique. La charge est élevée au sommet du four en longs réservoirs de 1500 kg. Les deux fours à plomb fondent environ 1100 à 1200 t/j de charge dont voici la composition approximative :

	Charge Pb typique	Charge Pb-Cu typique
Aggloméré	60-65%	50-60%
Scorie de convertisseur	-	15-20
Scraps de fer	1	-
Ecumes plombifères	10-15	10-15
Déchêts divers	5-10	5-10
Scorie recyclée	14-19	8-10
Matte pauvre	-	2-5

La consommation de coke varie de 10 à 13% de la charge totale (90% carbone fixe). Elle dépend surtout de la composition de la charge.

Le plomb d'oeuvre produit égale 20 à 27% de la charge alimentée. Pour les charges Pb-Cu qui contiennent aussi un peu de As, la production de matte varie de 5 à 15% et la production de speiss de 5 à 10% de l'alimentation. Bullion, matte et scorie sont coulés ensemble dans un avant creuset à 1150-1200°C où les trois phases se séparent et sont recueillies séparément, le speiss restant avec le bullion.

Le bullion est coulé en lingotières de 2,5 t et envoyé au raffinage

La scorie contient, en % :

Zn	Pb	Cu	SiO ₂	CaO	Fe
8-12	1,5	0,4	26	17	22

Elle est vendue en gros blocs pour la construction de digues.

La matte contient, en % :

Pb	Cu	S	Fe
20	40	20	10-15

Elle est envoyée au convertissage.

Le speiss recueilli par écumage du bullion contient As, Sb, Cu et Ni; il est traité par volatilisation.

Les poussières du four sont partiellement recyclées à l'agglomération et partiellement traitées pour cadmium.

Les gaz sont purifiés dans des Cottrell secs et envoyés à la cheminée de 120 m de haut.

Les gaz d'avant-creuset, de hottes et de la surface de travail sont aspirés pour assurer un air frais aux ouvriers et ils sont dépoussiérés en chambre à sacs.

Normalement, l'air est enrichi en O₂; les meilleurs résultats sont obtenus pour 25,1% O₂ et on obtient la comparaison suivante :

% O ₂	Taux d'enrichissement	Taux de besoin en coke	Taux de fusion
20,9	100	100	100
25,1	120	94,5	121,7

De plus, l'enrichissement en O₂ diminue la production de poussières et la température des gaz de sortie améliore le nettoyage des tuyères et diminue les accrétions.

L'air est préchauffé à 400°C depuis 1972, ce qui a permis une économie de 10% du coke.

5.1.7 FOUR A CUVE POUR CUIVRE ET CONVERTISSEURS TYPE "SYPHON"

Un troisième four à cuve est utilisé pour fondre différentes sortes de mattes et de déchets de cuivre. Il donne une matte enrichie à 50-55% Cu qui est alimentée liquide aux convertisseurs. Quatre convertisseurs spéciaux "Hoboken" permettent d'obtenir des résultats remarquables. En particulier, ils fournissent un gaz riches à 8-10% SO₂ en empêchant les rentrées d'air entre le con-

vertisseur et la conduite de gaz ce qui, en outre, protège l'atmosphère de travail contre tout risque de gaz délétère. Une conduite en U renversé est verrouillée à une extrémité du convertisseur par un joint breveté qui est fixé au support d'extrémité et la relie à une conduite fixe.

Le tirage est produit par un ventilateur à vitesse variable qu'un opérateur ajuste pour obtenir une pression nulle à l'ouverture du convertisseur, à travers toutes les phases opératoires. Ainsi le convertisseur peut être chargé durant le soufflage sans échappement de gaz sulfureux et cela permet l'incorporation au bain de grosses quantités de déchets de cuivre froid. On peut utiliser de l'oxygène pur dans chaque convertisseur; il est alors introduit à la lance.

Les quatre convertisseurs mesurent 3 m x 6 m, leur capacité est de 45-50 t de cuivre. L'air est introduit par 17 tuyères de 1 1/2 pouce de diamètre au taux de 180 Nm³/min. Un cycle dure environ 12 heures. Les ajoutes de mattes plombeuses sont réparties pour maintenir constante la teneur en SO₂ des gaz. Dès qu'un soufflage est terminé, le convertisseur suivant démarre son cycle et un flux régulier de gaz riche est obtenu.

Les convertisseurs produisent 100 t/j de blister à 98-99% Cu avec deux convertisseurs en activité et 150 t/j avec trois convertisseurs. Le blister est coulé en blocs de 2 t et transporté à la raffinerie de Olen.

5.1.8 RAFFINAGE DU PLOMB

La nouvelle installation, terminée en 1968, permet de produire

10.000 t/mois de plomb fin
50 t/mois d'argent
40 t/mois de bismuth
400 t/mois d'arsenic + étain + antimoine.

Le bâtiment principal mesure 150 m X 30 m et contient 18 cuves, 6 évaporateurs et les réservoirs pour les sels de Harris; il est desservi par deux ponts roulants de 20 et 10 t.

Un second bâtiment de 60 m x 20 m avec pont roulant effectue les opérations humides.

Un troisième bâtiment avec pont roulant de 5 t mesure 50 m x 15 m et contient les équipements de liquation pour les écumes argentifères, le four de distillation du zinc et le four à coupeller. Bureaux, compresseurs et ventilateurs, pompes et réservoirs de fuel se trouvent dans des bâtiments séparés.

A. *Liquation*

Le bullion, préliquaté au four, arrive en blocs de 1,2 t et est refondu dans deux cuves en acier de 225 t. La liquation se fait à 400° sans ajout de soufre pour retirer Sn et Sb autant que possible et on ajoute un peu de brai sec dans le bain. Le plomb liquaté contient \pm 0,1% Cu et d'autres impuretés en quantités variables comme, par exemple :

Ag	Bi	As	Sn	Sb
1000 à 12000 g/t	0,015-1%	0,01-1,5%	0,02-4%	0,5-6%

Les écumes contiennent 25% Cu et 55% Pb et sont recyclées au four.

B. *Dulcification*

Le procédé Harris est basé sur la tendance de As, Sb et Sn à s'oxyder et à réagir avec NaOH pour donner des arsénates, antimonates et stannates; dans le bain de sels les activités des oxydes sont faibles et le taux d'extraction est élevé.

On peut oxyder avec de l'air Sn et As mais il faut NaNO₃ pour oxyder Sb. Avec NaNO₃, l'oxydation est rapide mais non sélective et on ne l'utilise que pour le plomb antimonieux.

Le cylindre de la machine Harris a 2 m de diamètre et une valve que l'on peut ouvrir ou fermer termine la partie conique. La pompe de circulation a une capacité de 1000 t de plomb par heure.

La cuve dans laquelle plonge le bas du cylindre et la pompe est de 225 t. La dulcification commence en versant 4 t de NaOH fondu dans le cylindre et en démarrant la pompe. Elle pompe du plomb qui est dispersé dans la scorie caustique par un ajutage. Le plomb retourne dans la cuve grâce à la valve. Dans la machine, un peu de plomb est oxydé par l'air ou par NaOH déversé par une courroie. As, Sb et Sn réagissent avec l'oxyde de plomb et forment $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ et $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SnO}_2$.

Quand la scorie s'épaissit, c'est-à-dire qu'elle contient \pm 20% de sels, la valve est partiellement fermée, l'écoulement du plomb diminue dans le cylindre, le niveau monte et les sels épaissis sortent par le tuyau de décharge pour être granulés. Le nombre de cycles nécessaires dépend de la quantité d'impuretés.

Hoboken dispose de 4 machines Harris : 2 pour As et Sn, 2 pour Sb. Quand l'opération est bien contrôlée, on peut obtenir séparément As et Sn d'une part, Sb de l'autre avec une contamination très faible. Le traitement des scories caustiques sera décrit ci-après. L'air conditionné protège l'atmosphère de travail.

C. Décuivrage du plomb dulcifié

Le plomb dulcifié contient encore 0,1% Cu qui doit être éliminé pour réduire la consommation de zinc à la désargentation. Ceci est réalisé dans une cuve. On ajoute 2 kg S par t de Pb à 330° dans le vortex d'un agitateur. Le plomb décuivré contient \pm 0,02% Cu et est pompé dans le réservoir suivant. Les écumes sèches contiennent 5% Cu et sont recyclées à la fusion.

D. Désargentation

Hoboken utilise le procédé Parkes en deux étapes avec pompage à froid du plomb désargenté. Le procédé est réalisé dans deux cuves. Deux presses Howard de 30 t de capacité séparent le plomb

des écumes riches en argent qui contiennent alors $\pm 10\%$ Ag. Le traitement des écumes sera décrit ci-dessous. Une cuve d'une capacité de 225 t sert de réservoir d'attente entre la désargentation et le dézingage.

E. *Dézingage du plomb désargenté*

Un cylindre en acier est ajusté au sommet des deux cuves de 125 t grâce à un collier en forme d'anneau refroidi par eau. L'ensemble est rendu étanche par un joint en caoutchouc. Un conduit de 20 cm de diamètre est ajusté à l'ensemble et relié à une pompe à vide. Grâce à cet arrangement, la pompe à vide est reliée au système de façon permanente et le zinc peut être extrait du couvercle très aisément.

Le plomb est chauffé à 600°C et agité; un vide de 0,05 mm Hg est maintenu dans la cuve 4 à 5 heures; 95% du zinc sont récupérés et recyclés.

F. *Débismuthage*

La plus grosse partie du plomb produit à Hoboken doit être débismuthée pour répondre aux deux spécifications commerciales : soit $Bi \leq 0,025\%$, soit $Bi \leq 0,01\%$ (qualité "Cristal").

Hoboken utilise le procédé Betterton au calcium et au magnésium et, grâce à des améliorations, obtient des écumes 25 à 30 fois plus riches en Bi que le plomb dézingué.

L'équipement comporte trois cuves. Dans la première cuve (225t) on ajoute Ca et Mg dans le vortex d'un agitateur. La seconde cuve (diamètre 1,3 m; profondeur 4,5 m) peut recevoir un couvercle et être placé dans le foyer de deux fours superposés chauffés au gaz naturel ou bien elle peut être refroidie à l'air froid. Un siphon placé dans l'axe de la cuve et muni d'une conduite latérale passant à travers l'enveloppe de la cuve est relié à la troisième cuve.

Dans la première cuve, 100 t de plomb sont maintenues à 400°C et on y ajoute en discontinu des quantités de 100 à 120 t de plomb dézingué. On ajoute une quantité calculée de calcium et de magnésium en fonction de la teneur en bismuth. Le mélange est pompé dans la cuve n° 8 par une petite pompe à plomb à vitesse variable capable de 8 à 20 t/heure. On chauffe le sommet de la cuve à 500-550°C tandis que les autres sections sont refroidies à une température proche de celle de la solidification du plomb. Un alliage Bi-Ca-Mg-Pb cristallise dans le plomb refroidi et monte au sommet de la cuve. L'écumage est réalisé manuellement et l'alliage est coulé en blocs de 1 t pour être expédié au raffinage du Bi. Le plomb débismuthé est alors transvasé du fond de la 2ème cuve par siphon dans la 3ème cuve. Les teneurs en Bi varient alors de 0,014 à 0,008% suivant les quantités de Ca et Mg ajoutées. Quand la régulation est correcte, on peut traiter 200 à 450 t/jour.

G. Raffinage final

La plus grande partie du calcium et du magnésium restant dans le plomb est enlevée par agitation d'un bain de soude caustique dans le plomb. Ces métaux sont ensuite ramenés à des teneurs de 1ppm. L'écume obtenue à ce moment doit être sèche mais non poudreuse, elle est retraitée à la fusion.

H. Coulée du plomb fin

L'équipement comporte une machine de coulée en ligne entièrement automatique produisant des saumons de 45 kg avec une capacité de 45 t/heure. Le plomb est alimenté par une pompe verticale de 225 t de capacité placée dans la cuve n° 11. Les lingots sont écumés, enlevés automatiquement des moules et empilés. Les empilements sont de 25 ou 50 lingots, ils sont transportés par convoyeur à rouleaux à un pont de pesée (à \pm 200 g) et estampillés. Les poids sont enregistrés et transmis à l'ordinateur qui contrôle le stock en permanence. Deux opérateurs sont suffisants pour conduire la machine de coulée.

I. Voie humide pour le retraitement des sels du Harris

Des études poussées ont permis de simplifier le rhéogramme de traitement de ces sels; le schéma en est donné à la figure 20. Les sels sodiques des cuves Harris qui extraient l'antimoine sont granulés et sont lavés; ils contiennent 50 g/l NaOH libre dans l'eau de lavage des filtres, mais 300 g/l après granulation. La suspension d'antimoniate est alors filtrée, lavée et séchée sur deux filtres Funda R de 30 m² de surface filtrante. Les sels des cuves qui contiennent As et Sn sont granulés dans des solutions à 100 g/l NaOH. Quand la solution atteint 300 g/l NaOH libre, elle est refroidie à 25° et les sels cristallisent. Ils sont filtrés et séchés en cake puis à nouveau lixiviés pour donner des solutions à 50-70 g/l NaOH pur. Les résidus de la filtration (Funda R) de cette solution sont des antimoniates impurs dénommés "antimoniates noirs". Au filtrat, on ajoute alors NaOH concentré jusqu'à 300 g/l et l'étain est précipité à la chaux à 95°C. On filtre, lave et sèche le stannate de calcium sur filtre presse de 67 m². La teneur de la solution destannée est alors 120 g/l NaOH, on la dilue à 100 g/l et on précipite l'arsenic avec de la chaux.

On obtient ainsi :

- un antimoniate de sodium à 48-49% Sb envoyé à l'usine de fusion et de raffinage de Sb, produisant de l'antimoine à 99%;
- un stannate de calcium à 40-42% Sn;
- un arséniate de calcium sans valeur mais non toxique, envoyé au terril;
- un antimoniate "noir" impur contenant les autres impuretés : Cu, Te, Pb et un peu de Sn et As. Ce produit est traité pour valoriser Te et In.

La soude caustique utilisée au Harris est récupérée : les solutions à 300 g/l sont évaporées jusqu'à 1500 g/l dans 6 évaporateurs et la solution enrichie est recyclée au Harris. Une autre partie de la soude est retournée à la granulation.

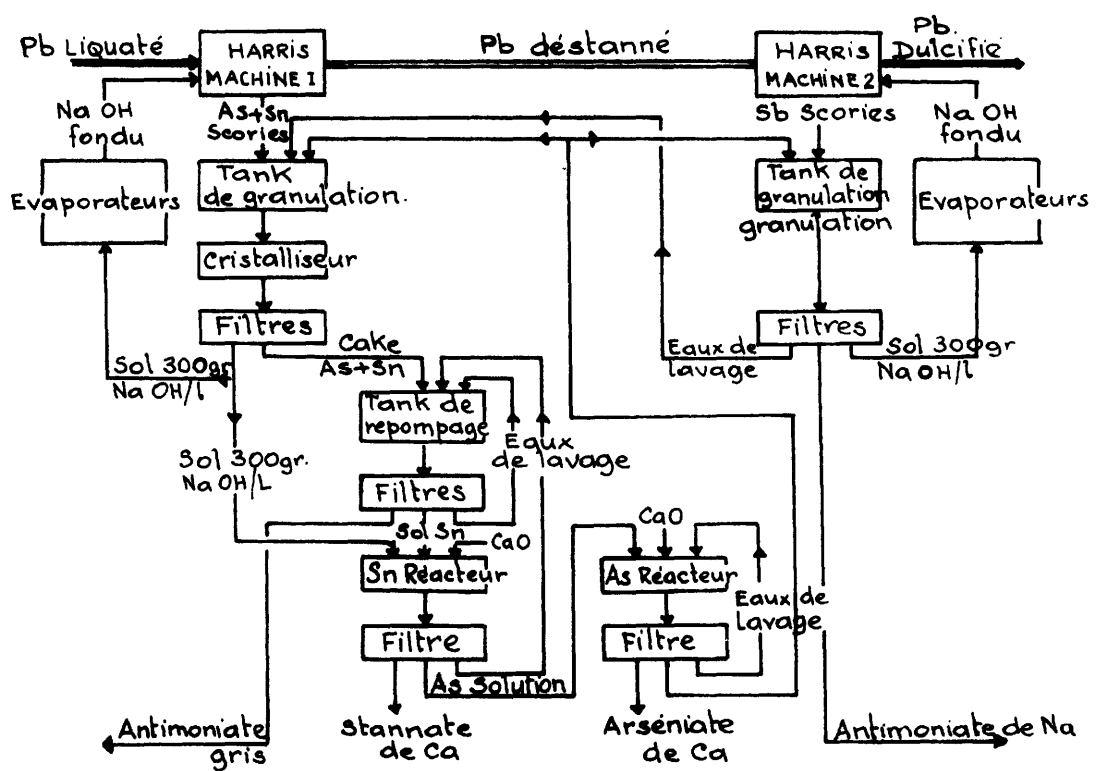


Fig. 20 Traitement par voie humide des sels du Harris

La soude contenue dans l'antimoniote de Na n'est pas récupérée.

J. Traitement des écumes argentifères

Après passage dans des presses Howard, les écumes argentifères sont liquatées dans quatre cuves coniques appelées "cuves à café". Un trou de coulée est situé sur le côté, près du sommet, et un siphon permet d'évacuer le plomb. Les cuves sont chauffées au gaz naturel de telle façon que le sommet soit plus chaud que le fond.

Un mélange eutectique de CaCl_2 et NaCl est introduit pour empêcher l'oxydation par l'air et collecter les oxydes de Zn et Pb présents dans les écumes. Les écumes sont chargées dans le bain et un peu de plomb est siphonné. On pose alors un couvercle sur la cuve et on fond les écumes.

A cause des lacunes de solubilité des alliages Pb-Ag-Zn, deux couches se superposent dans la cuve : en dessous du plomb liquaté à 1500 g/t Ag qui est recyclé à la désargentation et, en dessous de la scorie des chlorures, un alliage ternaire à 5% Pb, 35% Ag et 40% Zn. Cet alliage est extrait après fusion complète et d'autres écumes sont introduites dans la cuve : la teneur en plomb de l'alliage ternaire augmente ainsi jusqu'à 40%.

L'alliage est alors transféré dans deux fours Leferrer pour récupérer le zinc. Ces fours sont chauffés à 950° et 1050°C par des résistances en graphite et maintenues sous vide (10 mm Hg). Le zinc est distillé et condensé, puis coulé en lingots de 40 kg et recyclé à la désargentation. Le bullion contenu dans le creuset tient 30% Ag et 70% Pb, il est coulé en lingots de 40 kg et envoyé à la section des métaux précieux.

K. Section des métaux précieux

Aux lingots d'alliage Pb-Ag, on ajoute les boues anodiques du raffinage Cu et d'autres déchets et sous-produits traités à façon. La composition de la charge est variable et exige de la souplesse et une forte capacité des diverses sections.

Les capacités maximales sont :

argent fin	150 t/mois
or fin	3.000 kg/mois
platine	1.000 kg/an
palladium	6.000 kg/an

La charge est d'abord coupellée pour produire du doré et de la litharge à recycler à la fusion. Hoboken possède trois fours à coupeller : deux fours de 2,25 m de diamètre sont stationnaires, le troisième de 3,25 m de diamètre est basculant.

Les poussières venant des gaz et des filtres électrostatiques sont traitées pour valoriser le sélénium jusqu'à obtenir un métal de haute pureté.

Le doré est fondu en anodes disposées dans 154 cellules Moëbius à raclage mécanique. Les feuilles amorces sont en acier. Les cristaux d'argent sont lavés, filtrés, séchés et fondus dans un creuset de 1 t. Toutes ces opérations sont mécanisées. L'argent fin est coulé en lingots de 30 kg ou granulé dans l'eau en flocons ou en granulés. Sa teneur varie de 99,9 à 99,97 % Ag suivant les exigences.

Les boues anodiques sont recueillies dans des sacs et traitées suivant le schéma de la figure 21.

Les produits du traitement des anodes sont du sable aurifère, des résidus dénitrés et de l'électrolyte argentifère nécessaire pour compenser les pertes. Les résidus dénitrés sont traités pour valoriser un palladium à 99,95% qui est vendu en éponge.

Les sables aurifères sont fondus, chlorurés pour extraire l'argent et coulés en anodes. Seize cellules Wohlwill produisent de l'or fin à 99,99%. L'électrolyte de ces cellules collecte le platine qui est précipité sous forme de chloroplatinate ammoniacal et raffiné pour donner une éponge de platine à 99,95%.

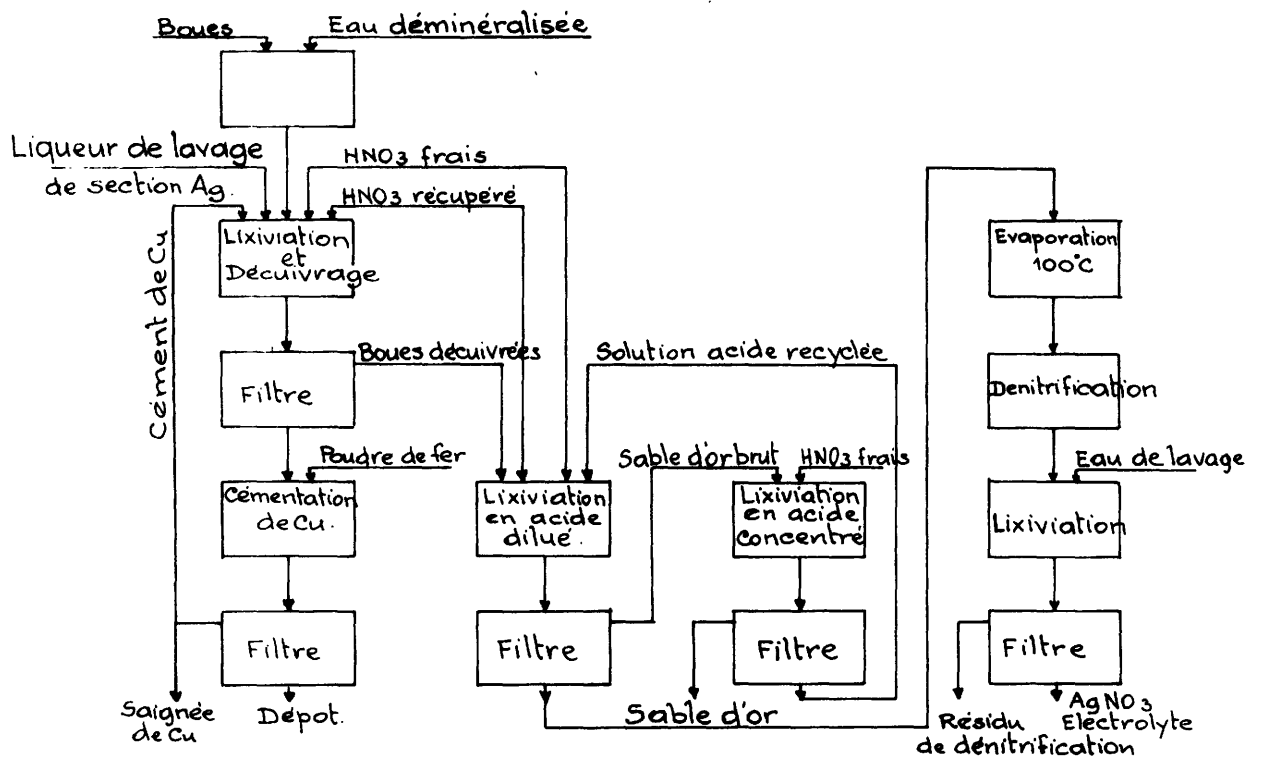


Fig.21 Traitement des boues anodiques d'électrolyse de l'argent

5.2 USINE A ZINC D'OVERPELT, SOCIETE METALLURGIE HOBOKEN OVERPELT

5.2.1 HISTORIQUE

Le site industriel d'Overpelt, au nord-est de la Belgique, existe depuis la fin du 19ème siècle. Le zinc y a été produit pour la première fois en 1893 par le procédé des creusets horizontaux. Ce zinc était du type G.O.B. à 1,5-1,8% Pb et pour fabriquer les alliages et autres produits, il était nécessaire de le raffiner par distillation fractionnée dans des colonnes à plateaux en carborundum pour obtenir la qualité S.H.G., titrant plus que 99,995% Zn. Cette installation est toujours utilisée pour traiter des scraps et déchets divers. Sa capacité est de 35.000 t/an. Les nombreux progrès apportés au procédé des creusets horizontaux au cours des années n'ont cependant pas permis de maintenir sa rentabilité, surtout à cause de la main d'oeuvre excessive qu'il exigeait, et les deux derniers fours en fonctionnement ont été éteints en décembre 1975.

C'est pourquoi la nouvelle société Métallurgie Hoboken Overpelt résultant de la fusion en 1970 de Métallurgie Hoboken et de la Cie des Métaux d'Overpelt-Lommel a implanté à Overpelt un complexe hydrométallurgique d'une capacité de production de 110.000 t/an de zinc électrolytique, en remplacement de l'ancien procédé. Ce complexe fonctionne depuis 1974.

5.2.2 SCHEMA DU PROCEDE

Le schéma du procédé est classique. Il comporte :

- a) le grillage des blendes en lit fluidisé avec élimination de la majeure partie du Cl-F-Hg et Se et fabrication de 1t de H_2SO_4 par tonne de concentré;

- b) la mise en solution de l'oxyde de zinc avec l'acide sulfurique dilué entraînant la solubilisation du cuivre et du cadmium et produisant un résidu plombeux argentifère et un autre résidu contenant le fer par précipitation de goethite;
- c) la purification de la solution en deux stades, l'un à froid, l'autre à chaud avec Sb, pour éliminer Cu-Cd-Co et Ni;
- d) l'électrolyse du zinc sur cathodes jumbo (2,6 m²) en aluminium avec anodes plomb argentifère; H₂SO₄ est régénéré et recyclé à la lixiviation; le transport et le pelage des cathodes est automatisé;
- e) l'électrolyse du cadmium.

Le procédé fonctionne en circuit fermé provoquant le problème du bilan de l'eau et de l'accumulation de quelques éléments.

5.2.3 GRILLAGE DES CONCENTRES DE BLENDE

Les **concentrés de blende** traités à Overpelt proviennent de sources très diverses et il n'est pas rare que 15 types de concentrés différents soient traités par an. Le lit fluidisé utilisé à Overpelt est notablement différent du four classique V.M. Lurgi.

Rappelons que ce four cylindro-conique VM. Lurgi fonctionne à \pm 950°C sans prétraitement des charges si bien que 60 à 70% du grillé sont récoltés dans le circuit des gaz. Le lit fluidisé d'Overpelt a été créé en vue du traitement en creusets horizontaux, si bien qu'il est précédé d'une granulation des concentrés en pellets de 0,6 à 4 mm et que la production de poussières est faible. Sa température peut atteindre 1050°C.

Derrière le four, on trouve comme dans le procédé V.M. Lurgi, une chaudière du type Lamont après laquelle la température des gaz tombe à \pm 300°C, puis des cyclones, un électro-filtre sec et en-

fin le lavage des gaz et l'électro-filtre humide précédant la production d'acide sulfurique par contact à simple catalyse. L'ensemble du procédé est schématisé à la figure 22 et le four à lit fluidisé Overpelt est schématisé à la figure 23.

La blende crue est mélangée aux retours de la granulation et aux poussières recyclées depuis la chaudière, le cyclone et l'électro-filtre sec. On ajoute de l'acide sulfurique au mélange pour former une pâte dont l'humidité ainsi que la teneur en sulfate de zinc sont optimales pour obtenir une bonne granulation. Le sulfate de zinc ($= \text{H}_2\text{SO}_4$ + les poussières recyclées) agit comme liant. La pelletisation est réalisée dans un petit tambour rotatif de 6,1 m x 0,8 m suivi d'un grand tambour de séchage de 20 m x 1,7 m.

Le produit granulé et séché est tamisé et stocké avant grillage. Overpelt a deux fours de grillage d'une capacité de 255 t/jour, chacun. Le four (figure 23) a une chambre rectangulaire de 7,45 x 1,44 m, soit une surface de grille de $10,75 \text{ m}^2$. Il s'évase légèrement à la partie supérieure pour former une zone d'expansion. Le lit fluidisé a une hauteur de 1 m et s'écoule, à moitié fluidisé, dans une zone de refroidissement à 450°C où la désulfuration s'achève. La température de grillage est maintenue constante par le seul taux d'alimentation en pellets; le flux d'air reste constant à environ $7,25 \text{ Nm}^3/\text{sec}$.

Les poussières atteignent environ 20% du produit calciné; elles sont recueillies à la chaudière, au cyclone et à l'électro-filtre sec et sont recyclées.

En dépit de la nécessité d'une pelletisation préliminaire, le procédé Overpelt a de nombreux avantages et, entre autres :

- une faible teneur en soufre sulfure (0,1-0,2%) et en soufre sulfate (0,3-0,4%) dans le grillé;
- une volatilisation élevée d'impuretés comme Cl, F, Se;
- une capacité spécifique élevée : 20 à 24 t de blende/ m^2 de grille et par jour à comparer à 6,5-7,5 au four V.M. Lurgi;

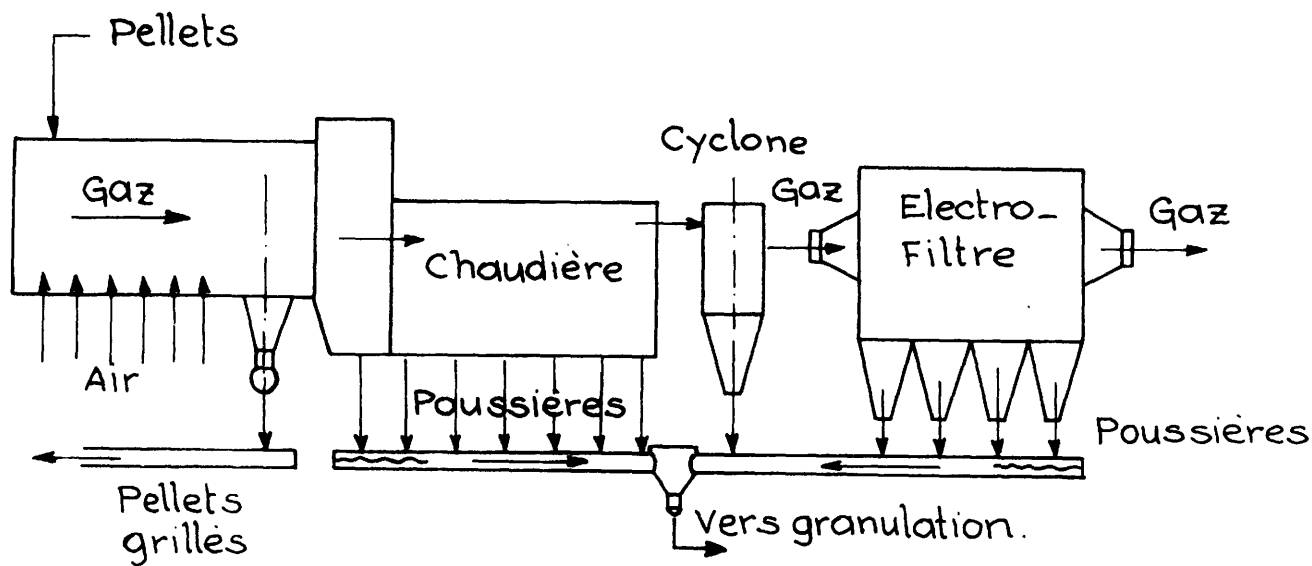


Fig.22 Overpelt-Grillage

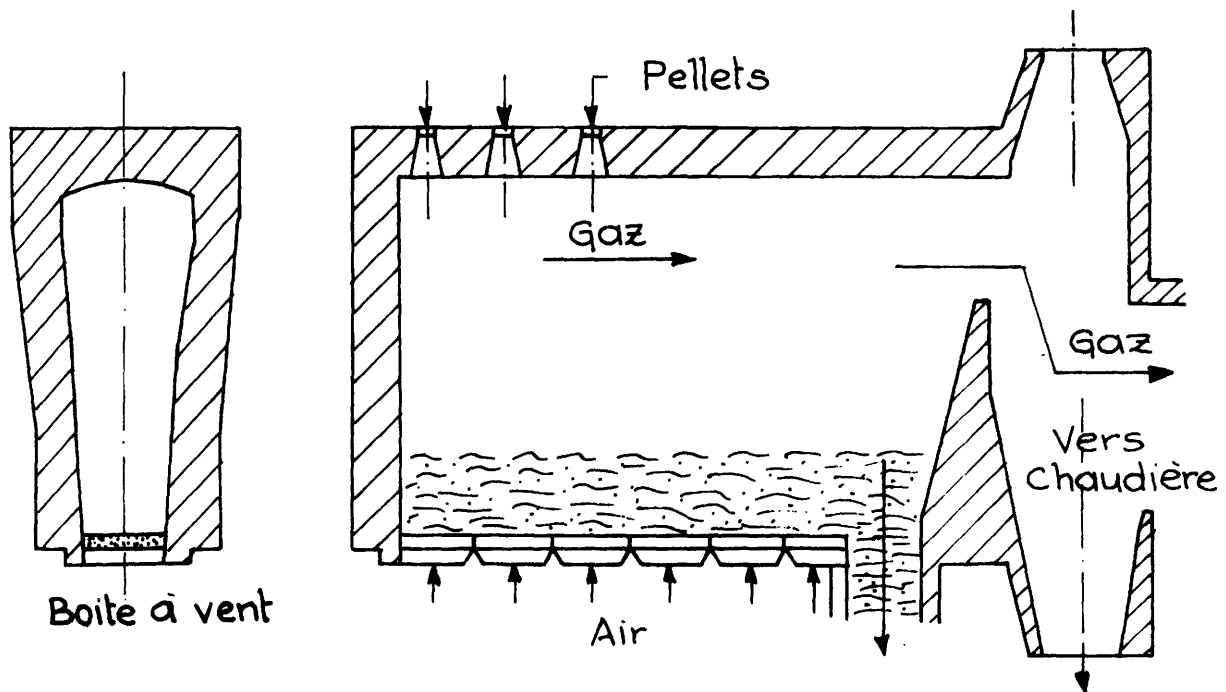


Fig.23 Lit fluidisé.

- une grande stabilité du lit fluidisé;
- des possibilités accrues d'addition de matières diverses;
- une moindre sensibilité à Pb, Cu, SiO₂, à l'eau du minerai et à sa granulométrie;
- la possibilité de stocker le grillé à l'air libre.

Ces fours de grillage opèrent depuis 1954; ils n'ont pas été modifiés lors de la mise en route du procédé hydrométallurgique et il a été décidé qu'en cas d'extension, ce sont des fours Overpelt analogues qui seraient ajoutés à l'installation existante.

5.2.4 BROYAGE DES PELLETS GRILLES

Ce broyage est nécessaire et le grillé est transporté en wagonnets à l'atelier de broyage. Il y a deux circuits de broyage qui comportent, chacun, un broyeur "ring-roller" avec classificateur à air interne surmonté d'un classificateur statique, une soufflante, un cyclone, un filtre à sacs et une chambre de combustion. L'ensemble est schématisé à la figure 24. L'air en circuit fermé balaie le broyeur de bas en haut emportant avec lui les particules suffisamment fines. Le classificateur complète la séparation et renvoie le refus au broyeur. Le passant est déposé dans le cyclone et dirigé vers la trémie de stockage tandis que l'air dépoussiéré retourne à la soufflante. Si le produit est humide, on peut injecter des gaz de combustion dans le circuit pour porter la température dans le broyeur à plus de 100°. Le circuit est maintenu en équilibre par un ventilateur d'extraction et l'air extrait est dépoussiéré dans un filtre à sac.

En principe, les deux circuits opèrent sur des matières différentes : le grillé sélectionné pour la précipitation du fer doit avoir 95% de -75 ~~µm~~ pour être très réactif, tandis que le grillé

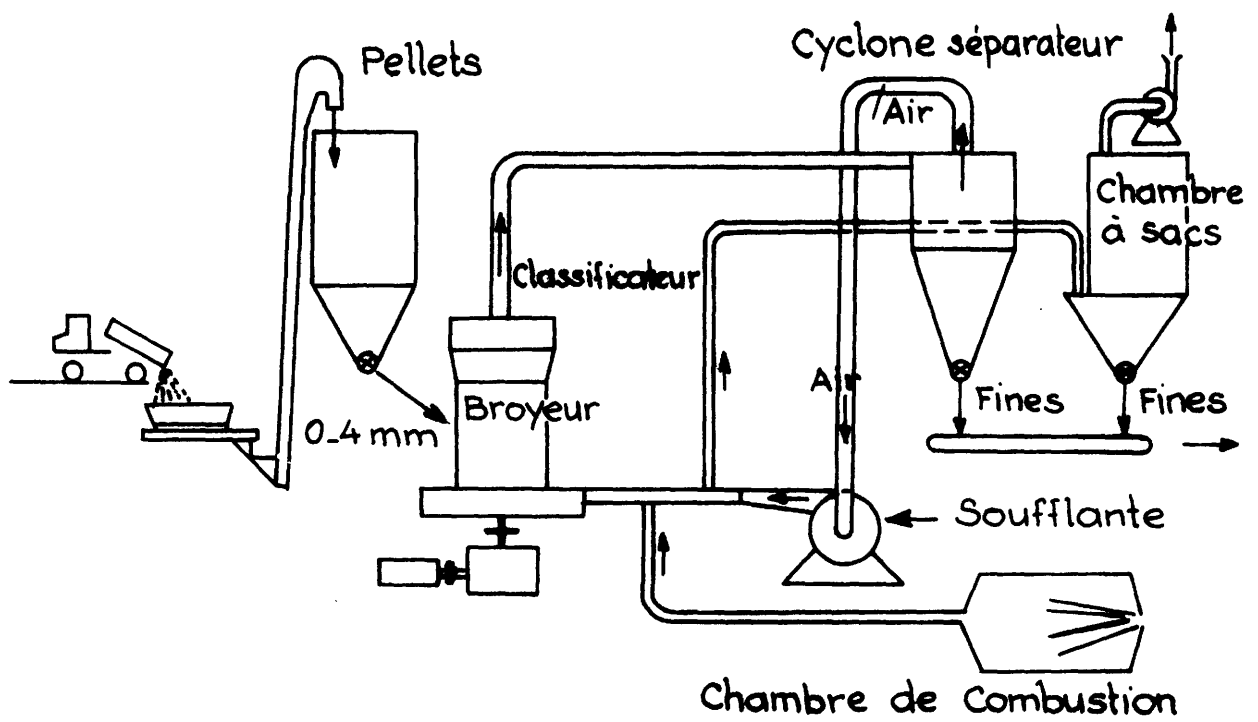


Fig.24 Broyage du grillé

destiné à la lixiviation neutre et à la pré-neutralisation peut être broyé à 95% de -200 ~~mm~~ seulement.

Voici quelques caractéristiques du broyage :

Puissance du moteur d'un broyeur : 110 kW
Puissance du moteur de la soufflante: 132 kW
Consommation de fuel équivalent à : $1,7 \cdot 10^6$ kcal/t eau à évap.
Capacité de broyage : 15 t/h et 21 t/h
Consommation d'énergie au broyage : 15,9 kWh/t et 11,3 kWh/t.

5.2.5 LIXIVIATION

Le schéma de la lixiviation est donné à la figure 25. La majeure partie du grillé, environ 75 à 80%, est introduite à la lixiviation neutre où il est attaqué par une partie de l'électrolyte de retour à 175 g/l H_2SO_4 et 45-50 g/l Zn et par toutes les solutions provenant des étapes ultérieures de lixiviation et de purification. Tout au long du circuit, le pH est maintenu au dessus de 4 et la solution finale sort à 160 g/l Zn et à pH 4,5 à 5 au débit de 120 m³/h. Cette solution ne contient plus de fer qui est précipité par hydrolyse à l'état trivalent; c'est la raison pour laquelle la liqueur de la précipitation de la goethite qui contient du fer bivalent est oxydée par de l'air introduit au fond de la cuve agitée. L'hydroxyde de fer entraîne avec lui des impuretés comme l'arsenic et l'antimoine absorbés à la surface du précipité.

Les solides sont séparés dans un épaisseur et soumis à une attaque un peu plus acide (pH 3) pour dissoudre plus de zinc, le cuivre et le cadmium. Les réactions sont exothermiques et la température de ces opérations reste supérieure à 50°C sans chauffage externe.

Le zinc qui subsiste dans les résidus est presque exclusivement sous forme de ferrite car la plus grande partie du fer du grillé est combiné au zinc; il ne peut être dissous qu'à chaud par de l'

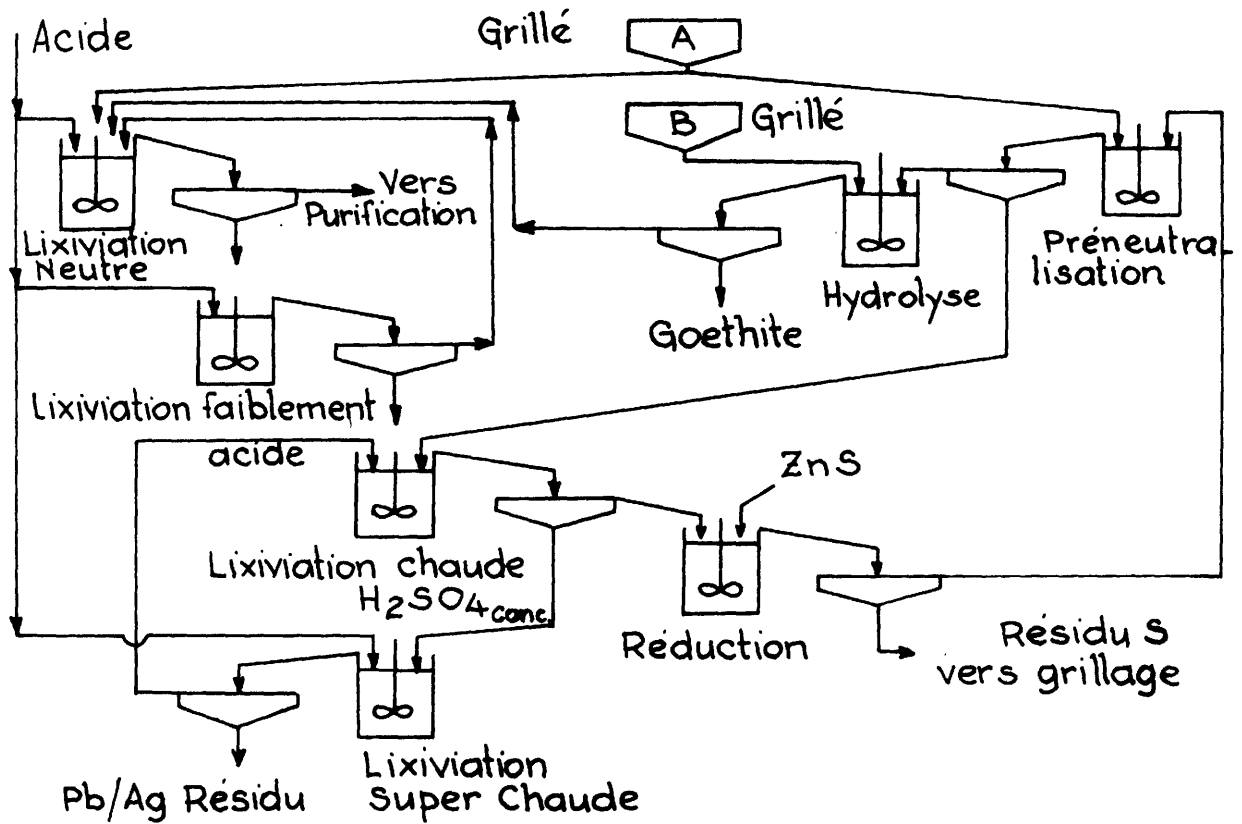


Fig.25 Lixiviation du grillé

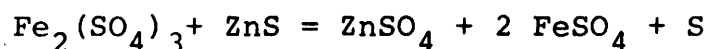
acide relativement concentré. Les résidus contiennent aussi le plomb, l'argent et les matières inertes de la gangue.

Après décantation, ces résidus sont attaqués à contre-courant en deux étages par de l'acide chaud et concentré. A la lixiviation "chaude" à 90°, on utilise de l'acide retour d'électrolyse jusqu'à obtenir une solution finale à 50 g/l H₂SO₄. A la lixiviation super chaude, à 90-95°, on ajoute de l'acide concentré pour obtenir une acidité finale de 120 g/l H₂SO₄.

Le zinc et le fer sont alors dissous et les résidus, dont une analyse est donnée au tableau I, contiennent le plomb, l'argent et la plus grosse partie de la silice et de la chaux. Après décantation, ce résidu est filtré en deux étapes avec remise en pulpe intermédiaire par de l'eau d'apport, puis il est séché et envoyé à Hoboken pour en extraire le plomb et l'argent.

La liqueur contient alors \pm 100 g/l Zn, 25-30 g/l Fe et 50-60 g/l H₂SO₄.

A l'étape suivante, Fe³⁺ est réduit en Fe²⁺ par ajout de concentré cru à 90° suivant la réaction :



Le soufre élémentaire ainsi libéré se trouve dans un résidu dont l'analyse est donnée au tableau I. Ce résidu est décanté, filtré et renvoyé au grillage où il est pompé directement dans le lit fluidisé.

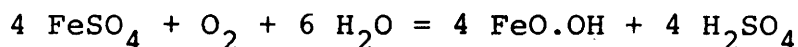
Après cette réduction, la solution contient encore 50-60 g/l H₂SO₄ libre qui est pré-neutralisé à pH 3 à 5 par du grillé pour économiser le grillé nécessaire à la précipitation du fer. Le résidu de pré-neutralisation est recyclé à la lixiviation "chaude". Le taux de neutralisation est limité pour :

- a) éviter l'accumulation de l'arsenic précipité dans le circuit;
- b) conserver assez de cuivre en solution pour catalyser la réaction d'oxydation lors de la précipitation du fer en goethite.

TABLEAU 1 - OVERPELT

	<u>RESIDUS DE LIXIVIATION</u>		
	Résidu Pb-Ag (%)	Résidu S (%)	Résidu goethite (%)
Zn	1,5 - 3	8 - 15	5 - 9
Fe	3 - 5	7 - 8	40 - 42
Pb	25 - 30		
Ag	0,1 - 0,15		
SiO ₂	10 - 14		2
CaO	2 - 6		0,7
S total	15 - 20	50	4
S élémentaire		30 - 35	

La solution d'ions ferreux est finalement soumise à une injection d'air en cuves agitées à pH 3 contrôlé et à 90° pour donner la goethite suivant :



Du grillé est encore utilisé pour neutraliser l'acide libéré et maintenir le pH à 3 dans chaque cuve de la cascade.

Après décantation, le précipité qui se dépose bien est filtré sur filtre Prayon et est stocké. Son analyse est donnée au tableau 1.

Ce résidu de fer contient aussi le zinc non dissous (ferrites) la gangue, le plomb et l'argent du grillé utilisé à la neutralisation qui représente 20 à 25% du grillé total. Il est donc important de sélectionner soigneusement ce grillé qui doit être pauvre en fer et qui est généralement différent du grillé attaqué à la lixiviation neutre.

5.2.6 PURIFICATION

La composition de la solution de lixiviation neutre est donnée au tableau 2, ainsi que les teneurs en impuretés que l'on peut tolérer à l'électrolyse après purification. Il est nécessaire d'éliminer des éléments comme Co, As, Ni, Sb et Ge sous peine de diminuer fortement la surtension H nécessaire au dépôt du zinc, et ce d'autant plus que certaines impuretés comme Co ont des effets de synergie avec d'autres éléments. Il faut aussi éliminer Cu et Cd qui sont déposés avant Zn.

A Overpelt, la purification comporte deux étapes, l'une à froid et l'autre à chaud; elle est schématisée à la figure 26.

La poussière de zinc est alimentée automatiquement à raison de 1,5 g/l dans la solution neutre à la température de cette solution qui est d'environ 50°C et cette opération est réalisée dans dans une cascade de cuves agitées.

TABLEAU 2 - OVERPELT

<u>COMPOSITION DE LA SOLUTION NEUTRE</u>		
	Surverse de lixiviation neutre	Après purification
Zn	150-160 g/l	-
Fe	5 mg/l	20 mg/l
Cu	400-500 mg/l	0,2 mg/l
Cd	400-600 mg/l	1,0 mg/l
Tl	10 mg/l	1,0 mg/l
Co	20- 30 mg/l	1,0 mg/l
Ni	10- 30 mg/l	0,050 mg/l
Sb	0,05-0,1 mg/l	0,020 mg/l
As	0,1 mg/l	0,020 mg/l
Ge	0,020-0,050 mg/l	0,020 mg/l

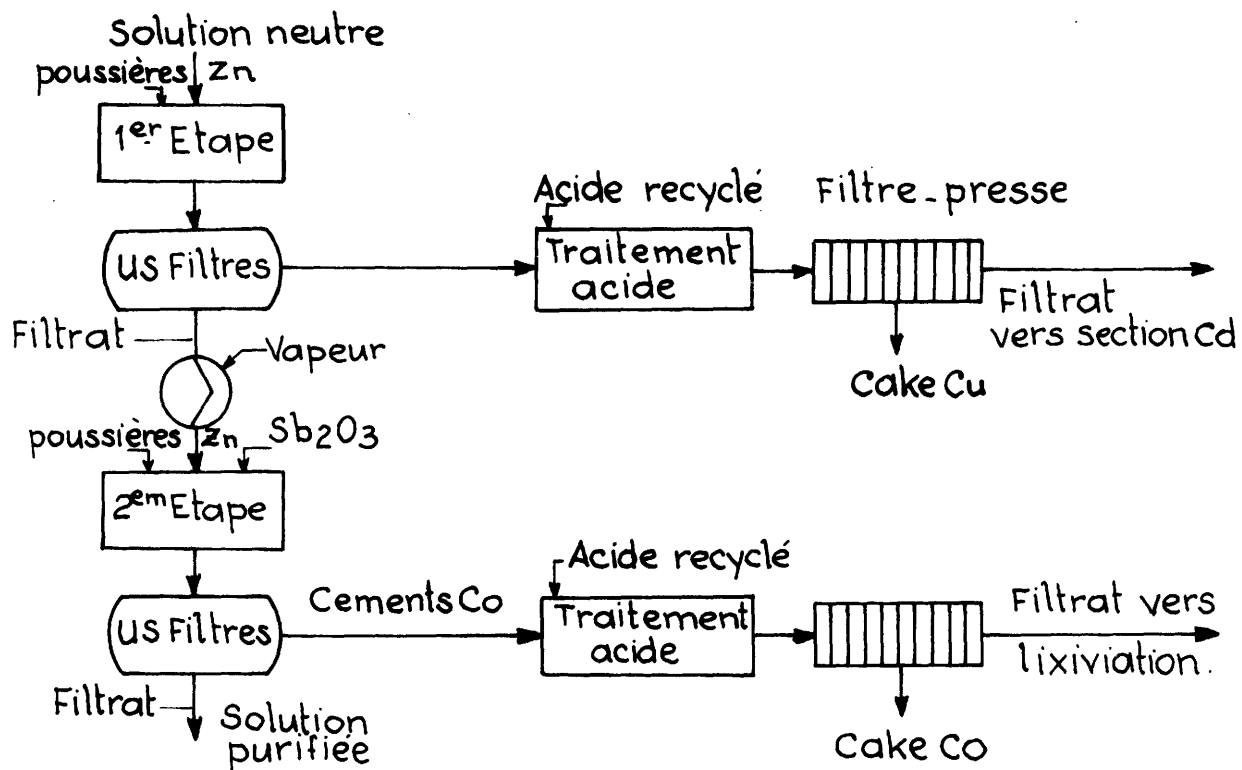


Fig 26 Purification de la solution

A la première étape, le cuivre et le cadmium sont complètement cémentés ainsi qu'une bonne partie du nickel et du thallium. La suspension est filtrée sous pression sur filtre U.S. Ces solides sont ensuite remis en solution par de l'acide, le cadmium passe en solution et le résidu final est riche en cuivre (\pm 60%). Ce résidu est filtré sur filtre-presse et envoyé à Hoboken pour récupérer Cu; sa production atteint 300 à 500 t/an.

Le filtrat contenant le cadmium est envoyé dans le secteur cadmium où ce métal est valorisé par une électrolyse analogue à celle du zinc; la production de Cd atteint 250 à 400 t/an.

Pour la seconde étape, le filtrat est chauffé à la vapeur jusqu'à 80-85°C. On ajoute de la poussière de zinc suivant la quantité d'impuretés, ce qui peut exiger jusqu'à 3,5 g/l. Avant le zinc, on ajoute 1 mg/l de Sb_2O_3 qui agit comme activant nécessaire à la précipitation du cobalt. Grâce au fort excès de zinc, Co-Ni-Sb-Ge etc sont complètement précipités et sont filtrés. Ils sont retraités à pH défini pour récupérer le zinc puis filtrés et le gâteau contient 5 à 10% de cobalt à valoriser, le filtrat étant recyclé.

La solution épurée et claire subit une dernière décantation de sécurité, elle est refroidie dans des tours pour évaporer un maximum d'eau puis est stockée.

Overpelt ne produit pas la poussière de zinc qui provient d'une usine à creusets horizontaux fabriquant la "poudre bleue" (blue powder), la granulométrie est de 90% de $-44 \mu m$.

5.2.7 ELECTROLYSE

L'électrolyse comporte 256 cellules en 8 rangées de 32 cellules. Chaque cellule contient 45 anodes en plomb à 0,75% Ag et 44 cathodes en aluminium. Le courant est de 43.000 A, ce qui correspond à une densité cathodique de $375 A/m^2$. Le voltage aux cellules est de 3,3 V.

Dans ces conditions, le cycle est de 48 heures avec production d'environ 1,1 t par cellule et par jour. On pourrait cependant opérer à des densités supérieures et on a atteint 450 A/m^2 avec un bon rendement.

Le rendement de courant varie entre 90 et 93%; la consommation d'énergie varie de 2.900 à 3.150 kWh/t, elle est mesurée à 27.000 V.A.C. suivant la densité de courant. La surface utile d'une cathode est $0,9 \times 1,45 \text{ m}$ soit $2,6 \text{ m}^2$ pour deux faces. La distance entre les axes des cathodes est 90 mm. Les cellules sont en béton, d'une pièce, avec revêtement protecteur "paraliner". Les dimensions internes sont $1,23 \times 4,55 \times 2,15 \text{ m}$, soit $\pm 12 \text{ m}^3$. L'oxygène se dépose aux anodes qui se recouvrent de MnO_2 ce qui les protège de la corrosion et empêche la contamination du zinc par le plomb des anodes. La formation de cette couche protectrice peut être facilitée en maintenant 3 à 5 g Mn en solution et en utilisant des anodes cannelées.

Mais avec des concentrés riches en manganèse, la teneur des solutions peut atteindre 11 g/l Mn. C'est alors un désagrément car les dépôts épais et irréguliers favorisent les courts-circuits.

Les anodes sont régulièrement lavées à cause des dépôts de boues riches en MnO_2 et de gypse sur les parois. Six cellules sont court-circuitées chaque jour par deux chassis de cuivre et aluminium, d'un poids de 5 t, amenés par pont-roulant. La solution et les électrodes sont retirées de ces cellules; la boue de MnO_2 est récupérée pour servir d'oxydant à la lixiviation. Puis les anodes sont trempées 24 heures dans une solution de sulfate ferreux pour dissoudre les dépôts les plus adhérents. Elles sont ensuite introduites dans une planeuse et brossées avec des brosses métalliques pour enlever les dernières accrétions.

Dans les cellules, la température est maintenue entre 30 et 35°. L'électrolyte traverse en circuit fermé une batterie de tours de refroidissement pour éliminer la chaleur produite. Le schéma de

l'opération est donné à la figure 27. La vitesse de circulation dépend des conditions atmosphériques. La régulation de la température dépend du nombre de tours en activité et de la vitesse de ventilation (moteurs à 3 vitesses). Il y a 9 tours dont au moins une est toujours en activité pour la purification. Le débit varie de 1000 à 1500 m³/h, soit 10 à 15 fois plus que le débit d'alimentation.

Ainsi quelque $9 \cdot 10^6$ kcal/h sont extraites pour fabriquer 10⁵ t de zinc/an. L'évaporation atteint 10 à 15 m³/h, soit 9 à 14% de la solution. La solution purifiée à 160 g/l Zn est introduite à \pm 110 m³/h et un volume équivalent de solution épuisée à 45-50 g/l Zn et 175 g/l H₂SO₄ est recyclé.

Il y a deux circuits de circulation de l'électrolyte. Le premier de six rangées ou 192 cellules reçoit la solution purifiée et sa surverse alimente le deuxième circuit de 2 rangées ou 64 cellules. C'est la surverse de ce second circuit qui est recyclée. Le premier circuit, où 3/4 du zinc sont déposés, opère à 125-130 g/l H₂SO₄ et 85 g/l Zn. L'avantage de ce système est d'améliorer le rendement de courant dans le circuit où la plus grosse partie du zinc est déposé, car l'influence des impuretés y est moindre. Les dépôts rendus parfois defectueux par un excès d'impuretés accidentel sont localisés dans les deux dernières rangées de cellules.

Les tours de refroidissement sont des compartiments vides en polyester renforcé de fibre de verre, la section est rectangulaire (4x8m) et la hauteur est de 8 m. La solution est pulvérisée à 150-200 m³/h par tour, le flux d'air de refroidissement peut atteindre 220.000 Nm³/h. L'abattage du brouillard est réalisé par des séparateurs lamellaires qui permettent de construire à moins de 200 m des tours. Ces tours sont nettoyées régulièrement pour enlever le gypse qui se forme au fond et sur les murs. Cette opération est rendue aisée grâce à la nature du polyester et au dessin des tours.

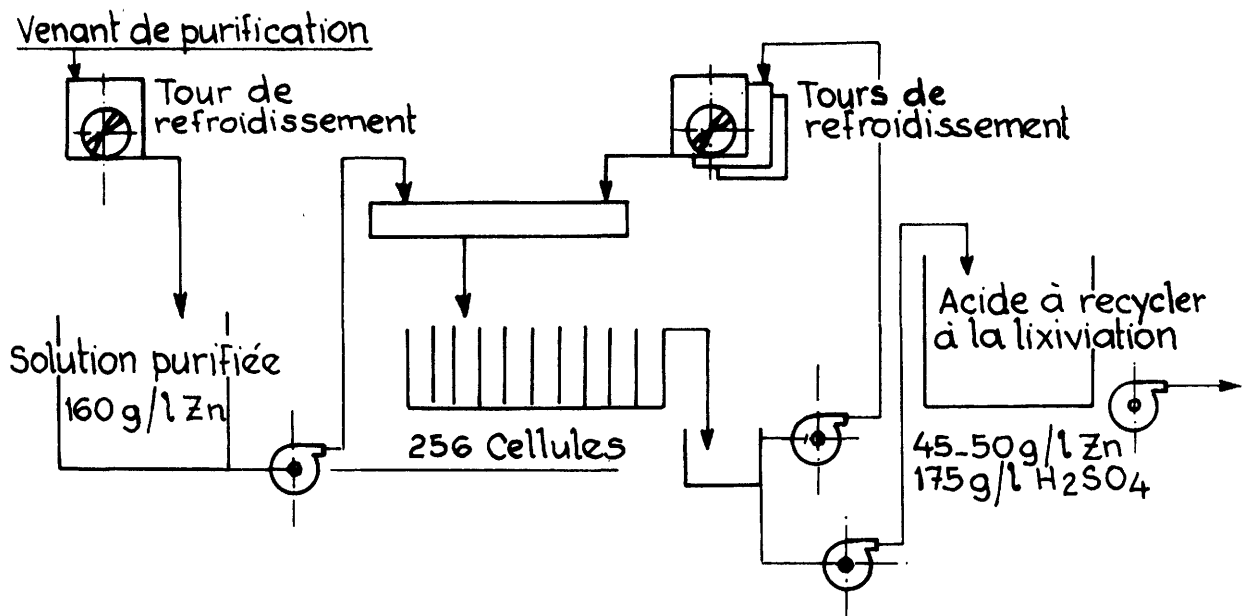


Fig. 27 Electrolyse

Toutes les opérations de manutention et de pelage du zinc sont entièrement mécanisées et contrôlées par un système logique. Il y a deux machines de pelage séparées des cellules par une paroi de verre pour améliorer l'atmosphère de travail. Le schéma du hall est donné à la figure 28. Deux ponts roulants enlèvent alternativement les cathodes à peler vers l'une ou l'autre machine.

Des élévateurs de 22 cathodes les amènent par deux à la fois dans la zone de pelage. Deux petits couteaux agissant aux deux bords de la cathode amorcent la séparation des feuilles de zinc et d'aluminium (figure 29). Il faut parfois plusieurs coups de couteau avant de dégager le dessus des cathodes et permettre à un grand couteau s'étendant sur toute la largeur de la feuille de la séparer complètement. La feuille tombe alors sur un système d'empilage. Lorsque le tas de cathode atteint 2 t, il est enlevé par chariot vers le four de fusion.

Les feuilles amorces en aluminium passent dans une saumure acide quelques minutes pour rendre la surface adhérente à un nouveau dépôt.

Pour un bon pelage, il faut éviter le phénomène de "collage". Le brossage des feuilles amorces s'est révélé supérieur au traitement chimique et a été adopté à Overpelt en 1976 suivant le schéma de la figure 30. On a pu ainsi augmenter de 15% la vitesse du pelage.

Ce système permet de peler 5632 cathodes par jour en 12 à 16 h quand le dépôt est bon.

Le hall est divisé en deux circuits électriques séparés alimentant, chacun, quatre rangées de cellules. Chaque circuit est équipé de deux redresseurs au silicium de 15 MAV, fonctionnant en parallèle sous 500 V. Ainsi, un accident n'immobilise que 50% de la production.

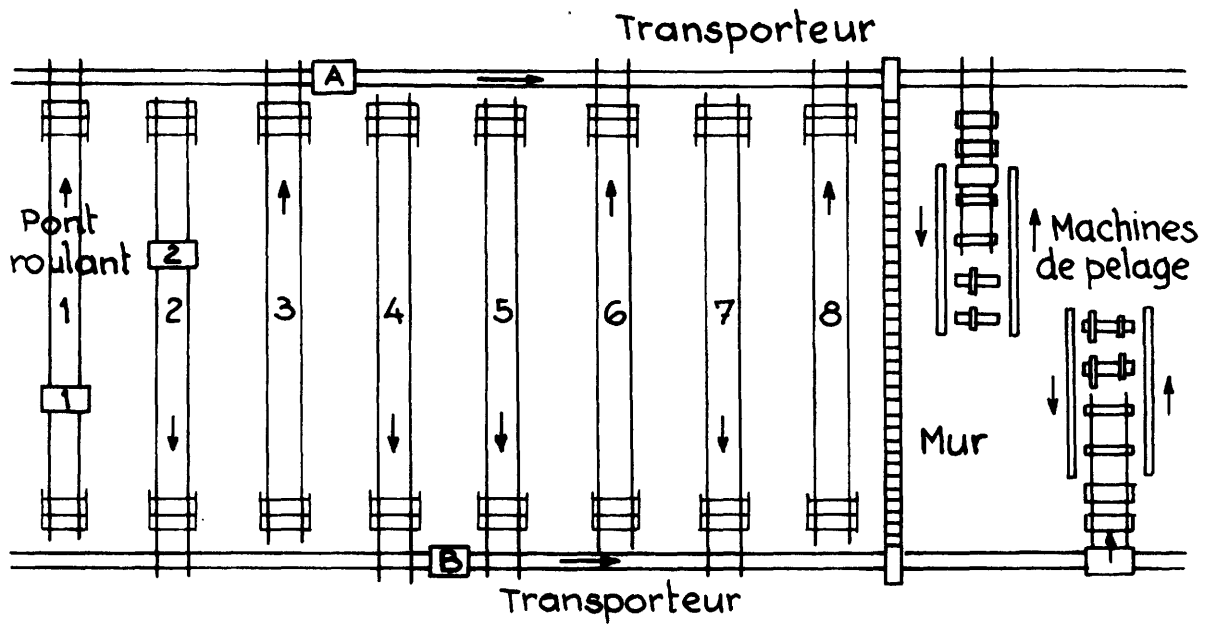


Fig.28 Transport des cathodes

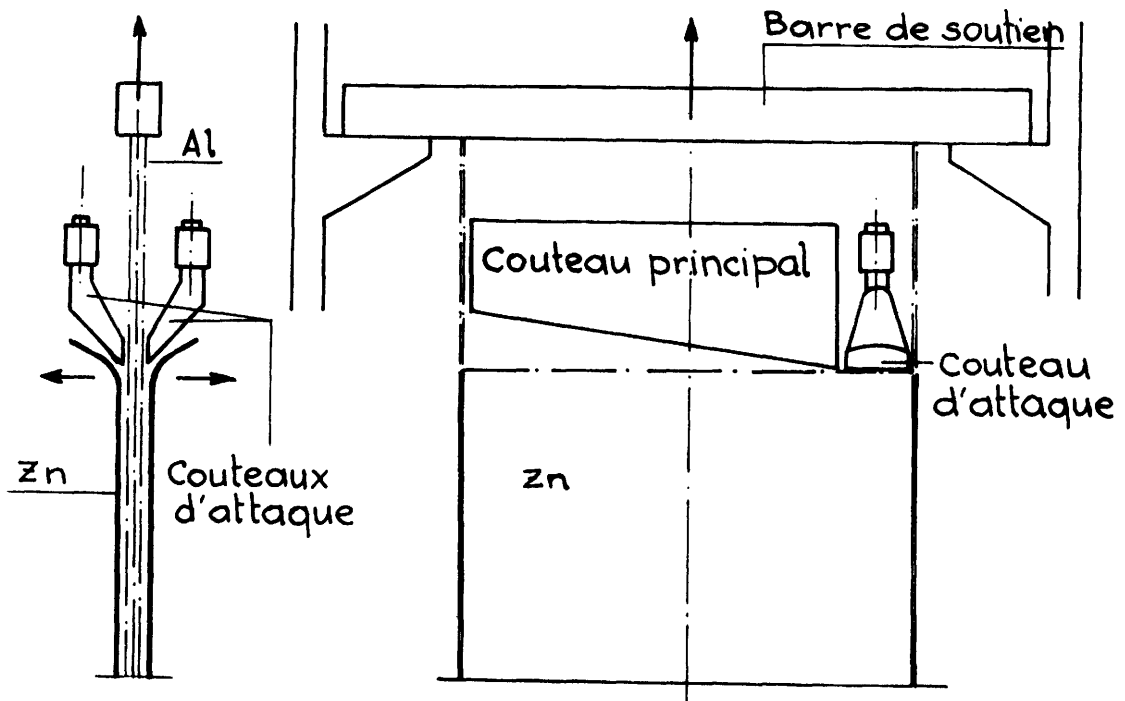


Fig.29 Machine automatique de pelage

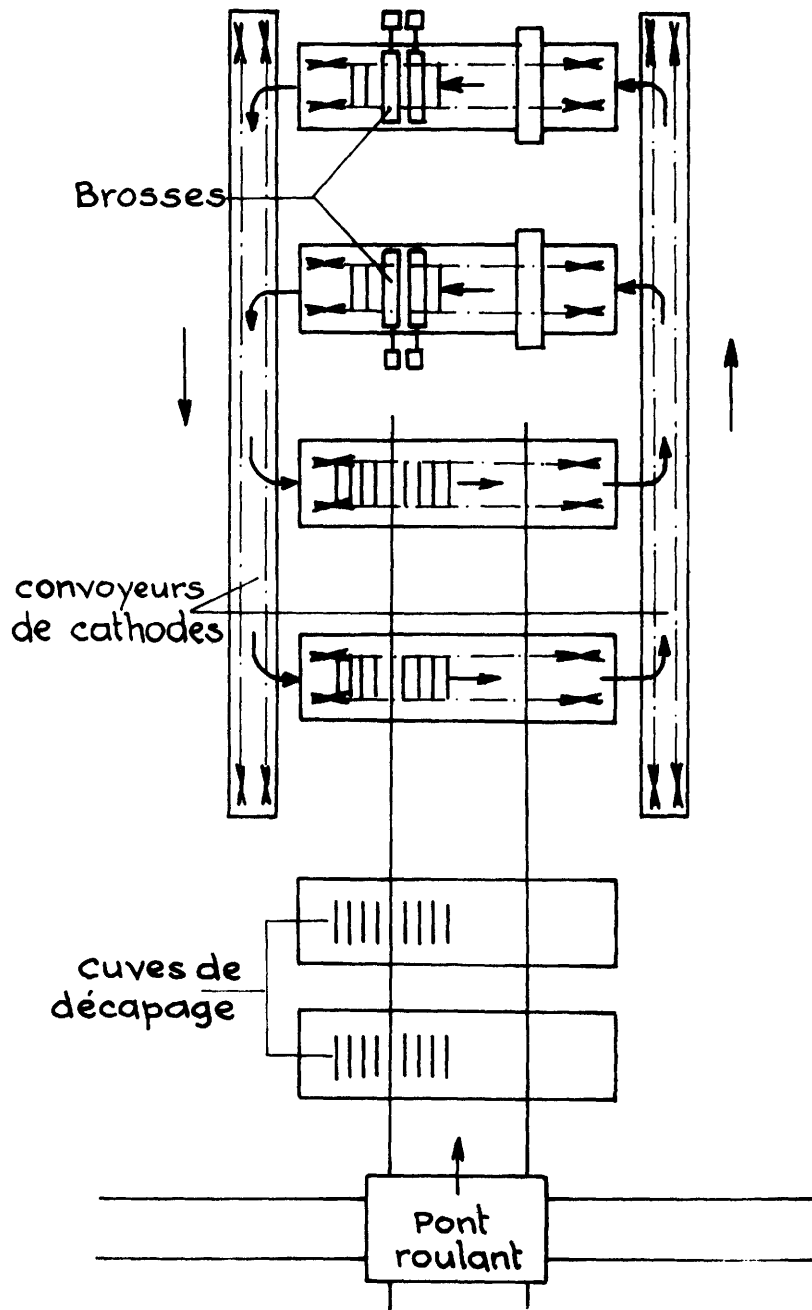


Fig. 30 Disposition de la zone de pelage

5.2.8 FUSION DES CATHODES

Les cathodes sont fondues dans deux fours à induction Denag de 1600 kW chacun, à la capacité de 15 t/h. Ce zinc est coulé en diverses formes commerciales, soit en zinc à 99,995, soit en alliage Zamak à 4% Al, 0,04% Mg et parfois 2,5% Cu, soit en alliage zinc-plomb ou zinc-plomb-aluminium pour galvanisation.

Pour la coulée en lingots de 25 kg, la section est équipée de deux machines de coulée en ligne suivies de deux machines de démoulage. Pour les alliages, il y a des fours de mélange et d'attente et des machines de coulée de plus faible capacité.

5.2.9 RECUPERATION DES METAUX

A partir du grillé "A" utilisé à la lixiviation neutre et à la pré-neutralisation, la récupération atteint 99,5 à 99,75%, la seule perte étant celle du zinc contenu dans le résidu plombeux. Mais à partir de grillé "B" utilisé à l'hydrolyse, le rendement n'est que de l'ordre de 88-90%. Ainsi le rendement global varie de 96 à 97,5%.

Le rendement de cadmium est de 90%, celui de cuivre de 60-70%, celui de l'acide sulfurique (simple catalyse) est de 98,4%. Le plomb et l'argent du grillé A sont entièrement récupérés contrairement à ceux du grillé B qui sont perdus dans la goethite.

5.2.10 QUELQUES DONNEES OPERATOIRES

Consommation de poudre de zinc	: 40-50 kg/t de cathodes
Energie pour le broyage, la lixiviation, la purification, l'électrolyse et la fusion des cathodes	: 3500 kWh/t de cathodes

Consommation de vapeur : 1,8 t/t de cathodes
Main d'oeuvre (y compris pr le cadmium): 133 ouvriers et
21 contremaîtres.

5.2.11 SCHEMA D'IMPLANTATION

Les réacteurs de lixiviation et les décanteurs sont à l'air libre contrairement aux filtres et à la section cadmium (marche discontinue). L'espace pour une nouvelle expansion a été prévu.

Une première chambre de contrôle supervise le broyage, la lixiviation, la filtration des résidus, la purification et la neutralisation des eaux excédentaires. Une seconde chambre de contrôle supervise l'électrolyse, le pelage et les circuits électriques. Les eaux excédentaires sont recueillies dans un égout qui traverse l'usine et les déverse dans un bassin de 3700 m³ où elles sont neutralisées à pH 9-10 par un lait de chaux. La suspension décantée est stockée avec la goethite. On y neutralise aussi une saignée de l'électrolyte après électro-extraction du zinc jusqu'à 10-15 g/l.

La section de fusion est séparée du hall d'électrolyse : ce n'est pas usuel, mais c'est nécessité par le manque de place pour le stockage des produits finis.

5.2.12 EQUIPEMENT

Le schéma général de l'équipement est donné à la figure 31 avec le nombre d'appareils et les temps de rétention.

Le détail de l'appareillage de certaines opérations est donné ci-après :

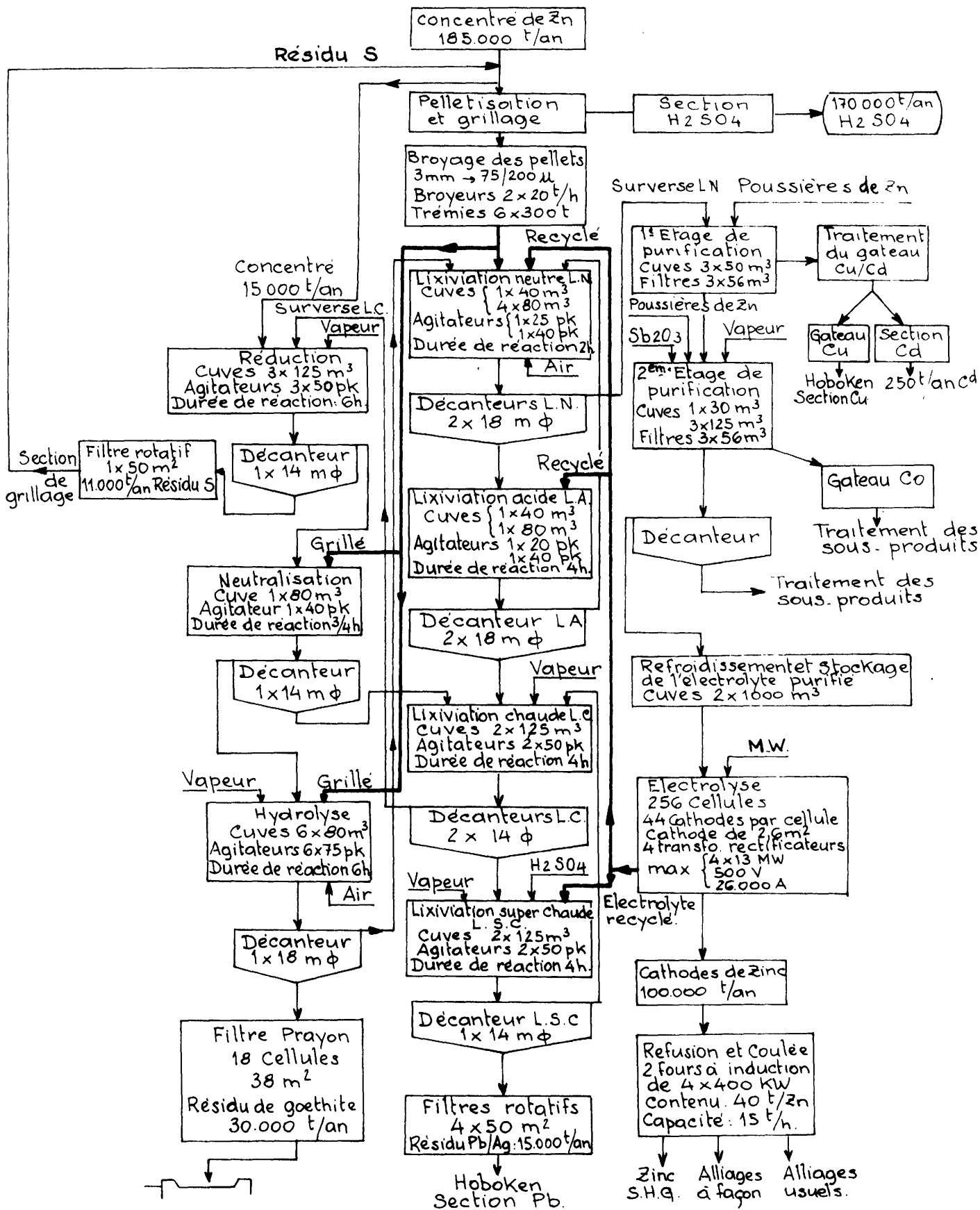


Fig.31 Rhéogramme de l'usine d'Overpelt

A. Filtration

Des filtres à tambour rotatif sous vide, de 50 m² de surface filtrante chacun, sont utilisés pour les résidus soufre et plomb. Le résidu plombeux est d'abord filtré sur deux filtres bandes de 60 kg/m²/h de capacité puis le cake est remis en pulpe avec de l'eau pour être finalement filtré sur deux tambours rotatifs en parallèle. La goethite est filtrée sur filtre horizontal Prayon à contre-courant de 38 m² de surface et de 200 kg/m²/h de capacité en matière sèche.

Pour la purification, on utilise des filtres à feuillets (leaf) sous pression et qui ont une surface de 55 m². Ces filtres remplacent les filtres presses. Les éléments de ces filtres sont circulaires et montés sur un arbre creux par où le filtrat est évacué. La pression est de 3 à 4 atm grâce à des pompes d'alimentation. Après une heure de filtration, la valve est coupée, le filtrat évacué, l'arbre central tourne et le cake est abattu par des jets de solution à partir d'ajutages situés entre les éléments filtrants. On utilise la solution zincifère au nettoyage pour économiser l'eau. Ces filtres sont entièrement mécanisés.

B. Construction des cuves

Les décanteurs et les cuves de réaction sont en béton revêtu extérieurement de briques anti-acide. Cette fabrication permet de supporter les agitateurs et les passerelles, assure l'isolation thermique et ne nécessite pas de mise en peinture.

Le revêtement intérieur est réalisé, sauf pour les décanteurs neutres et faiblement acides, par une couche de 3 mm de caoutchouc appliquée au pistolet et par une couche de 50 mm de briques anti-acide assemblées avec un ciment formé de résine synthétique. Le béton des décanteurs neutre et faiblement acide est enduit de résine epoxy. Aucune dégradation de ces revêtements n'a été constatée depuis la mise en route.

C. Echangeurs de chaleur

A la lixiviation où les conditions sont très corrosives, on utilise des échangeurs en graphite imperméable pour chauffer la solution de 30 à 90-95° pour la lixiviation "super hot" et les surverses des opérations "hot" et "super hot" de 70° à 90-95°.

A Overpelt, pour la première fois en hydrométallurgie du zinc, on utilise des échangeurs tubulaires de 1,5 in de diamètre. Un échangeur en acier 316 L est utilisé pour la purification à chaud. Il a la forme d'une spirale et par rotation de l'arbre horizontal, on inverse aisément tous les six mois les circuits de vapeur et de solution pour le nettoyer. Sa surface d'échange est de 60 m² et l'appareil est compact : 1,6 m x 1,12 m de diamètre.

D. Contrôle de la qualité de la solution

On réalise le contrôle des impuretés sur un appareil "in line" de brevet "Vieille Montagne". Cet appareil est basé sur l'interprétation de la courbe courant-potentiel avec électrode tournante en graphite. Un potentiel variable programmé est imposé à cette électrode. Cela provoque dans la courbe de courant anodique des pics qui permettent de déterminer la nature et la concentration des diverses impuretés. On mesure ainsi Pb, Cd, Cu, Tl, Fe²⁺ et les matières organiques en permanence.

E. Transport des résidus

Les résidus sont transportés dans des camions basculants. Les résidus plombeux et la goethite tombent directement dans les camions. Le résidu soufre est déversé dans un convoyeur à vis sans fin qui le décharge grâce à une injection d'eau dans un réservoir conique de 20 m³ qui est mobile et est conduit au grillage où le résidu est transféré pneumatiquement dans un réservoir à agitateur, d'où il est pompé dans le lit fluidisé. Les camions de transport des résidus plomb et fer sont de 25 t.

On en évacue 2-3 par jour pour le résidu plumbeux et 6-8 pour la goethite , tandis qu'on évacue 1-2 réservoirs de résidu de soufre.

Les réservoirs sont en acier inoxydable ou revêtus d'acier inoxydable et l'agitation pour le résidu soufre se fait par air comprimé. Un homme par poste est suffisant pour le transport par tracteur et le déversement.

F. Stockage de la goethite

L'aire de stockage de la goethite est originale à Overpelt. Sur une surface sableuse de 250 x 400 m, suffisante pour un stockage de 20 ans, on a érigé une digue sur la largeur et sur 100 m de la longueur de la zone de dépôt. Le sol est creusé sur 2 m de profondeur et la digue a 5 m de haut; la pente extérieure de la digue est 1:3 et la pente intérieure 1:2. Le bassin est ainsi ouvert sur un petit côté pour son extension. Il est couvert d'une membrane imperméable. Pour prévenir un débordement dû aux eaux de pluie, une petite digue de sable ferme le bassin et est couverte par la membrane. Celle-ci a 5 mm d'épaisseur; elle est formée de plusieurs couches de bitume et un revêtement de nylon, puis de polyester, ce qui la rend souple et résistante. On procède par sections étanches de 20 x 250 m.

Les camions amenant le résidu à l'état solide le déversent par une rampe de la digue. Quand la goethite atteint le niveau de la digue, on la recouvre de vieux déchets de démolition (de four par exemple) pour consolider sa surface. Des plaques de béton de 2 m x 2 m sont disposées sur le chemin des camions. L'eau de pluie s'accumule à la base de la digue, elle est pompée et soit recyclée dans le circuit, soit mélangée aux eaux usées à neutraliser. On stocke ainsi 10-12 tonnes sèches de goethite par m² de membrane installée, y compris celle qui recouvre la digue.

5.3 USINE A ZINC DE BALEN, SOCIETE VIEILLE MONTAGNE

5.3.1 GRILLAGE

L'usine de Balen comporte un réacteur à lit fluidisé de 49-50 m² de surface de grille, capable de griller 350 t/j de blende, et trois réacteurs plus petits de 16,5-18 m², capables de 125-130 t/j.

Ces réacteurs sont garnis de réfractaires silico-alumineux, et vont être entourés d'un calorifugeage de 25 mm, pour éviter la condensation d'acide corrosif (le gros réacteur a fonctionné 12 ans avec seulement de petites réparations).

Ces réacteurs ont une sole perforée en béton, avec des tuyères en acier, et s'épanouissent au-dessus du lit pour s'assurer que la teneur résiduelle en soufre sulfure est minimum. Ils sont munis de thermocouples de paroi, enfoncés de 10 cm, et placés en spirale à la circonférence. D'autres, qui sont placés à travers la sole, semblent être plus fiables; les écarts entre valeurs mesurées ne doivent pas dépasser 40-50°.

Six trémies de 110 t contiennent les concentrés crus, qui passent sur un crible pour enlever les matériaux grossiers, puis dans deux trémies de stockage avant d'être injectés dans le four par des courroies à grande vitesse ("slingers", 17 m/sec - 1 seule pour le réacteur de 350 t/j, 2 pour les réacteurs plus gros), avec 8-12% d'humidité.

Les concentrés sont grillés à 950°, température à laquelle certains minerais riches en SiO₂, Pb et Cu tendent déjà à s'agglomérer. La perte de charge "grille + Lit" est mesurée (environ 1700 mm de colonne d'eau). Le lit a une hauteur de 90 cm.

Les gaz sortant du réacteur contiennent environ 8,5-9% SO₂ et 70% du poids du grillé (30% sont recueillis par débordement); ils passent dans une chaudière de récupération du type Lamont, à circulation forcée, fournissant 15 t/h de vapeur à 60 kg/cm² et 480°; les gaz sortants tiennent environ 7% SO₂ et sont à 300°. Trente à quarante % du grillé sont recueillis à la chaudière.

5.3.2 EPURATION DES GAZ ET FABRICATION D'ACIDE SULFURIQUE

Pour le gros réacteur de 350 t, il y a, après la chaudière de récupération, 4 cyclones de dépoussièrage (2 groupes de 2 en parallèle), où sont recueillis 25 à 35% du grillé, puis deux ventilateurs-relais, puis 2 Cottrells secs en parallèle, qui recueillent 5% du grillé.

On passe alors à la section d'épuration humide, qui comporte :

- 4 refroidisseurs à venturi avec aspersion d'eau (Hg et Se se condensent partiellement);
- 4 refroidisseurs horizontaux à circulation d'eau pour déshydrater les gaz (température abaissée à 39°);
- 4 Cottrells humides pour enlever les gouttelettes de brouillard (condensation de Hg);
- 6 refroidisseurs verticaux à circulation d'eau;
- 1 tour d'arrosage;
- 4 Cottrells humides.

Toute l'installation est en acier ordinaire au-dessus de 250° et à sec; sinon, en plomb ou en plastique (PVC, polyéthylène, polypropylène).

Les petites eaux sont décantées avant recyclage et soutirées à raison de 5 m³/h; cette saignée est neutralisée à la chaux pour insolubiliser les métaux lourds.

Les gaz, à 6,5% SO_2 , sont alors traités par simple catalyse pour fabriquer de l'acide sulfurique avec un rendement de 98,5%.

5.3.3. LIXIVIATION

Le grillé est d'abord repulpé dans un mélange de diverses solutions, et 15 à 20% du zinc se dissolvent. La pulpe subit une classification dans un hydrocyclone et la sousverse est broyée en dessous de 200 mesh au broyeur à boulets.

La lixiviation neutre commence vers pH 3-3,5 et finit vers pH 5,2; environ 50% du zinc sont dissous; Fe^{++} passe sous forme Fe^{+++} et précipite jusqu'à 10 mg/l, en entraînant As, Sb et Ge; après décantation avec ajout de flocculants, la surverse très claire passe à la purification, tandis que la sousverse est traitée à la lixiviation acide.

La lixiviation acide faible, à pH 2,75-3, met en solution 30% du zinc. Une décantation donne une surverse qui retourne au pulpage, tandis que la sousverse, qui représente 300 kg de résidus par tonne d'alimentation, est retraitée.

La troisième lixiviation, dite "hot leach", traite la sousverse de la deuxième lixiviation par la surverse de la quatrième (dite "super hot leach"), vers 80°, la teneur en H_2SO_4 passant de 65 g/l à 55-60 g/l. Après décantation, la surverse est traitée pour enlever le fer, tandis que la sousverse passe à la quatrième lixiviation.

Cette sousverse, qui contient encore 20% Zn, est attaquée par une solution à 130 g/l H_2SO_4 libre, vers 90°, pour donner finalement 110-120 g/l H_2SO_4 . Le résidu plombeux est décanté, filtré, lavé et envoyé à la flottation.

La solution surverse du "hot leach" contient du fer ferrique et de l'acide libre. Avant de précipiter le fer, il vaut mieux le

réduire en Fe^{++} pour diminuer la consommation de neutralisant ($3/2$ pour Fe^{+++}). La réduction est faite par de la blende crue, à 80° , pour réduire 18-24 g/l Fe^{+++} jusqu'à 1-3 g/l Fe^{+++} (pour ne pas bloquer As dans les boues à recycler), en donnant S° .

Il y a une petite perte de zinc, car le rendement de l'opération n'est pas égal à l'unité. Le résidu, qui titre 12-18% Zn et 50-60% S, est décanté, filtré et renvoyé au grillage. On ajoute du grillé pour neutraliser H_2SO_4 jusqu'à 1-3 g/l; la sousverse du décanteur est recyclée au "hot leach".

Dans la solution, on précipite alors le fer sous forme de goethite, vers 80° , par injection d'air comprimé ou d'oxygène et avec une très forte agitation par turbine dans 9 cuves successives. La première cuve est à pH 3,5-3,75 et la neuvième, vers pH 2,4. Du grillé est ajouté dans les 4-5 premières cuves, et de l'acide sulfurique dans les autres pour essayer de redissoudre Zn, Cu, etc. La solution décantée est renvoyée en tête de la lixiviation, la goethite est stockée; elle contient 65% du cuivre, tout le plomb et l'argent; le poids final est de l'ordre de 60 à 80 kg. Au total, 96 à 98% du zinc sont récupérés.

5.3.4 PURIFICATION

La première purification, dite froide, a lieu à la température de lixiviation, vers $50-60^\circ$; on ajoute actuellement 30 kg de poudre de zinc par $10\ m^3$ de solution, c'est-à-dire 3 g/l pour 1,2 g/l Cu et 0,8-0,9 g/l Cd (en général, il y a 500-600 mg/l Cu et Cd; on ajoute alors 2 g/l Zn); le débit est de l'ordre de $200\ m^3/h$. La formule d'addition du zinc est, en g/l :

$$0,5 + 1,5\ Cd + 1,2\ Cu$$

Dans deux cuves de $90\ m^3$ en série, le temps de réaction est $3/4$ d'heure. La filtration a lieu dans des filtres horizontaux U.S. de $80\ m^2$ chacun, à cycle automatique.

La seconde purification, dite chaude, doit éliminer 20-30 mg/l de Co et Ni (déjà précipités partiellement à la purification froide), Sb, Tl, etc. Le chauffage se fait à 92° par de la vapeur vive en échangeur à contre-courant. Le zinc est ajouté à raison de 0,4 + 60 Co (g/l), en présence de Sb_2O_3 comme accélérateur (0,2-0,3 mg/l Sb); le cobalt est cimenté jusqu'à une teneur finale de 0,25 mg/l.

Le temps de réaction varie entre 3 1/2 h et 4h, dans 3 cuves de 175 m³. On ajoute un peu de H₂SO₄ pour éviter toute précipitation par hydrolyse, et on filtre sur 6 filtres verticaux Niagara de 30 m² chacun. La solution passe ensuite dans des tours de refroidissement pour précipiter le gypse, etc.

Le ciment de Cu-Cd est redissous dans la solution retour-cellules, pour donner une solution cadmifère et un ciment de cuivre vendu qui tient 60-65% de métal.

Le ciment de Co est redissous de même, en donnant une solution zincifère et un ciment pauvre en cobalt, vendu également.

L'arsenic et le fluor sont bloqués dans le résidu de goethite, qui tient 8% de zinc total, descendant à 5-6% Zn après double filtration. La densité de l'électrolyte est actuellement 1,410 (157-160 g/l Zn), au lieu de 1,380 en général; ceci permet de déposer un peu plus de 100 g/l Zn.

5.3.5 FLOTTATION DU RESIDU PLOMB-ARGENT

Le résidu courant, auquel on ajoute du résidu stocké, subit 2 lavages sur 2 filtres rotatifs à tambour sous vide, après être passé sur une grille pour enlever les pierres, dans un système hydrocyclone-classificateur à vis pour éliminer 3-5 t/j de sable et dans une cuve de chauffage à 60° par de la vapeur vive.

Après passage dans deux cuves de conditionnement, Ag est flotté par de l'Aerofloat et du gasoil jusqu'à 7 kg/t dans 3 x 4 cellules en série; les mousses sont relavées dans trois finissages pour donner le concentré final à 16-20 kg/t Ag (80% sous forme de chlorure plus un peu de sulfure plus ?), et contenant aussi du soufre. Ce concentré est vendu.

Le pH, voisin de 2 à l'entrée, évolue naturellement, sans additions. Après passage dans trois cuves de conditionnement, le plomb est flotté par un sulfate d'alkyle dans 2 + (2x4) cellules d'ébauchage, et relavé dans une série de 3 + 4 + (3x2) cellules pour donner un concentré à 55% Pb.

Les deux concentrés sont essorés dans des centrifugeuses continues; les rejets de flottation sont ajoutés aux petites eaux, etc, et neutralisés à la chaux; après décantation, la surverse est rejetée au canal, tandis que la sousverse est stockée en bassin.

5.3.6 ELECTROLYSE

La halle d'électrolyse a une capacité globale de 150.000 t/an, dont la moitié en pelage manuel et l'autre moitié en pelage automatique.

L'usine comporte 168 cellules, en 6 rangées de 28, et groupées électriquement 4 par 4. Chaque cuve contient 45 anodes en plomb argentifère et 44 cathodes en aluminium. La tension globale est de 540 V, le courant global 50.000 A, et le rendement de courant varie de 90 à 92%; la densité de courant moyenne est 425 A/m².

La durée de dépôt est de 48 h; 22 cathodes par cuve sont enlevées automatiquement dans la halle mécanisée; dépouillées d'un

dépôt d'environ 3 mm d'épaisseur, brossées et remises en place; ces cathodes ont une surface totale de 2,6 m².

L'électrolyse se fait en deux stades au départ d'une solution à 150 g/l Zn; au premier stade, on enlève les 4/5 du zinc; au second stade, le reste. On obtient du zinc SHG qui tient moins de 50 g/t d'impuretés réparties comme suit : Pb 25 max, Fe 3, Cd 3-5, Ag et Cu 1-2.

Les cathodes en Al sont très sensibles au fluor, qui ne leur laisse que 1,5 an de durée de vie; en l'absence du fluor, elles s'usent au niveau supérieur du bain et leur durée de vie est de 5 ans.

L'anode en plomb est sensible au chlore et il y a toujours un peu de plomb dissous dans l'électrolyte. Pour diminuer cette solubilité, on dispose des moyens suivants :

- allier le plomb à l'anode avec 0,75% Ag;
- maintenir une teneur minimum en Cl₂;
- déposer à l'anode du MnO₂ provenant du Mn de l'électrolyte;
- diminuer la température, mais alors la chute ohmique augmente, ainsi que la voltage; la température de travail est 35-40°;
- ajouter du carbonate de strontium.

5.3.7 FUSION DES CATHODES

La fusion a lieu dans un four à induction où le zinc est maintenu à 475°, avant d'être coulé en lingots à la demande du client.

5.4 USINE A ZINC DE EHEIN-ENGIS, SOCIETE DE PRAYON

5.4.1 INTRODUCTION

La Société de Prayon a mis en service en 1972 une nouvelle usine de fabrication de zinc par électrolyse. Prévue pour une production de 60.000 t/an, cette usine est actuellement capable d'une capacité de 70.000 t/an. Cette usine est extrêmement compacte, ce qui a permis de réduire les investissements, mais augmente les frais d'entretien.

Cette usine est la première qui a employé des procédés continus de purification et de traitement par jarosite; elle a également innové en utilisant des filtres Prayon pour la première fois en hydrométallurgie. Elle est aussi caractérisée par l'utilisation de deux grillés différents au cours du processus métallurgique.

5.4.2 GRILLAGE

Le four principal de grillage est un réacteur à lit fluidisé du type V.M.-Lurgi de 40 m² de grille, d'une capacité de 300 t/j. Les concentrés sont alimentés à raison de 11 t/h, avec une humidité d'environ 8% pour agglomérer la blende et éviter le grillage en flash. Cette humidité est fournie par l'addition de boues de grille Dwight-Lloyd riches en cadmium et en zinc, alimentées à 1 m³/h. Le lit a une hauteur de 1 m, et la perte de charge grille + lit vaut 1700 mm CE. Le grillage a lieu entre 900 et 950° et 6 thermocouples assurent le contrôle de la température. Le poids de grillé vaut 0,85-0,86 t/t d'alimentation et il est recueilli par tiers à la surverse du lit fluidisé, à la chaudière, et à l'ensemble cyclones + Cottrell sec. Les teneurs moyennes sont 0,4 % S_{sulfure} et 2,5% S_{sulfate}. Les gaz sortant à 11% SO₂

passent dans la chaudière de récupération, timbrée à 40 kg/cm^2 , où ils sont refroidis jusqu'à 350° . Ils passent ensuite dans deux cyclones en parallèle, un Cottrell sec, une tour de lavage à l'eau pulvérisée, une tour vide, 2 Cottrells humides en parallèles, deux tours de refroidissement, une tour à fluor (défluoration par formation d'acide fluosilicique avec SiO_2 des empilages), deux Cottrells humides en parallèle et une tour de séchage par H_2SO_4 concentré. Dilués par l'air à 7,2% SO_2 , les gaz sont alors traités dans une installation de contact par double catalyse, qui a un rendement de 99,5% et laisse un gaz résiduaire à 300 ppm de SO_2 (soit 600-700 mg/m^3).

Le four de grillage secondaire est une grille Dwight-Lloyd de 20 m de longueur et 2 m de largeur, avec allumage par du soufre liquide. La couche de concentré, d'une épaisseur de 13 à 18 cm titre 6% S. Douze caissons, répartis en 7-3-2 de la tête à la queue de la machine, assurent un double recyclage des gaz, qui titrent finalement 7% SO_2 . Les gaz de calcination de la jarosite sont renvoyés dans les caissons intermédiaires. Le grillé obtenu à raison de 90-100 t/j, tient 0,5% S sulfure et 0,25% S sulfate; la majeure partie du plomb a été volatilisée.

5.4.3 LIXIVIATION

La première lixiviation, en attaque neutre du grillé de lit fluidisé, a lieu dans quatre cuves en série à pH 4,8-5; Fe^{++} est oxydé en Fe^{+++} par les appareils d'air lift qui assurent le transfert des pulpes; l'addition de MnO_2 qui était en excès dans les solutions, a pu ainsi être supprimée. La température atteint naturellement 60° et 85% du zinc sont dissous par des solutions recyclées de l'électrolyse et de la précipitation de la jarosite. Une partie de l'arsenic, du cuivre, du germanium et de l'antimoine sont entraînés par le précipité d'hydroxyde ferrique.

La pulpe passe dans un classificateur à râteliers, qui enlève environ 1% de grenus qui pourraient bloquer les décanteurs et sont envoyés directement à la première attaque acide. La surverse du classificateur est décantée à l'aide de flocculants; la surverse claire passe à la purification et la sousverse est envoyée à la première attaque acide. A ce stade, la surverse contient 145 g/l Zn, 0,6-1 g/l Cu, moins de 5 mg/l Fe^{++} , 15-30 mg/l Co, 300-400 mg/l Cd et plus de 1 g/l Cl^- (venant de l'eau de la Meuse). L'arsenic a été solubilisé, puis précipité avec le fer. L'électrolyte épuisé retour cellules tenait 185 g/l H_2SO_4 et 45 g/l Zn.

La première attaque acide a lieu à 85° avec la surverse de la deuxième attaque acide. La pulpe sortant des cuves tient 40 g/l H_2SO_4 , 30-35 g/l Fe, 80-100 g/l Zn et 300-400 g/l solides; elle est séparée au décanteur, avec addition de flocculant, en une surverse qui va à la précipitation de jarosite, et une sousverse qui passe à la deuxième attaque acide.

La deuxième attaque acide a lieu à 85°, avec une solution à 140 g/l H_2SO_4 . La pulpe décantée donne une surverse à 20 g/l Fe et 80 g/l Zn qui est recyclée à la première attaque acide, et une sousverse qui est envoyée à la troisième attaque acide.

Dans la troisième attaque acide, on cherche à tout solubiliser à l'exception de SiO_2 , PbSO_4 et Ag. Les solutions sont chauffées à la vapeur jusqu'à 95° et la teneur en acide atteint 200-300 g/l, soit le maximum autorisé par le bilan des ions SO_4^{--} . Après décantation, la surverse est renvoyée à la deuxième attaque acide, tandis que la sousverse est filtrée et lavée sur filtre-presse, pour donner le résidu $\text{PbSO}_4 + \text{Ag}$ qui est vendu.

5.1.4 PRÉCIPITATION DE LA JAROSITE

La surverse du décanteur de la première attaque acide est chauff-

fée jusqu'à 95° et passe dans quatre cuves en série; on ajoute du supergrillé dans les trois premières cuves, et un léger excès de NH_3 gazeux. On précipite alors de la jarosite, jusqu'à obtenir moins de 2 g/l Fe^{++} (en général, 1 g/l) et 120 g/l Zn dans une solution à pH 5 (5 g/l H_2SO_4). Le poids de jarosite atteint 500 kg par tonne de cathodes, avec des teneurs de 12% S total et 29% Fe. Le supergrillé, employé pour neutraliser H_2SO_4 de 45 à 5 g/l, présente les avantages suivants :

- a) produit granuleux, dont le résidu de lixiviation sédimente rapidement et sélectivement en cônes de décantation (résidu recyclé);
- b) teneur basse en ferrite de zinc;
- c) teneur basse en plomb, donc peu de contamination de la jarosite qui peut être retraitée pour pigment.

Le rendement de lixiviation atteint ainsi 98% du zinc, calculé par tonne entrée.

Le grillé total employé vaut, par tonne de cathodes, 1,63 t de fluogrillé et 0,34 t de supergrillé.

La jarosite peut être calcinée pour fournir des oxydes de fer employés comme pigments et un mélange de SO_2 - SO_3 qui est recyclé au supergrillage; ce traitement n'est possible que si la quantité d'impuretés est faible. La jarosite peut aussi être traitée par une addition de chaux vive, qui donne un produit solide, inerte et stockable (jarochaux), mais le procédé coûte cher. Après le passage dans les cônes de décantation, la jarosite est filtrée sur un filtre Prayon de 90 m² de surface filtrante, capable de 10 t/h. Comme la jarosite est très fine, l'épaisseur du gâteau ne dépasse pas 10-15 mm. La solution est recyclée à la lixiviation neutre. Le filtre Prayon permet d'obtenir un bon lavage, et le rendement d'élimination du zinc soluble est élevé.

Dans tout le circuit lixiviation-jarosite, il importe que les procédés de séparation solide-liquide donnent des solutions claires.

5.4.5 PURIFICATION

A la lixiviation neutre, il y a précipitation totale du fer, et partielle seulement pour As, Sn, Sb, Ge.

La première purification, dite froide, a lieu vers 50-60°, température de sortie des décanteurs. On ajoute 180 kg/h de poussière de zinc pour un débit de 60 m³/h de solution, pour précipiter Cu et Cd. La poussière de zinc est obtenue par soufflage dans un jet d'air : elle est moins réactive que l'ancienne "blue powder" des fours à creusets horizontaux. Les cuves sont munies d'agitateurs à hélice marine pour éviter tout vortex et faire circuler la solution de bas en haut le long de l'axe. La filtration a lieu dans des filtres Niagara.

La seconde purification, dite chaude, est réalisée après réchauffage à 90°. On ajoute du Sb₂O₃ et 180 kg/h de poussière de zinc pour cémenter le cobalt, le nickel et le germanium. Après filtration sur filtres Niagara, une partie du ciment est recyclée pour redissoudre le zinc, et le reste est retraité pour éliminer le zinc. Il faut un contrôle précis du pH et de la durée pour éviter de redissoudre du cobalt.

La solution passe dans des aérateurs, où Fe⁺⁺ est oxydé en Fe⁺⁺⁺, CaSO₄ et du sulfate basique de zinc précipitent. Elle est envoyée à l'électrolyse, tenant 145 g/l Zn, 7 g/l Mn, 0,5 g/l Cl et 0,25 mg/l Co, après réfrigération dans des tours Hamon à contre-courant d'air.

5.4.6 ELECTROLYSE

La halle d'électrolyse, système V.M., comprend 4 cascades de 33 cuves, chaque cuve contenant 48 cathodes de 2,6 m² et 49 anodes en Pb à 0,75% Ag. La température de l'électrolyse est 32°, la

tension de courant voisine de 3,5 V et la densité de courant, 435 A/m². On ajoute de la gélatine pour améliorer l'aspect du dépôt. Le temps de séjour est de 48 h. Une des cascades est réservée à l'épuisement de la solution.

La solution, venant du stockage dans deux "verres à champagne", est alimentée dans chaque cellule à partir d'une goulotte générale.

Deux cascades sont dépouillées journallement, demi-cellule par demi-cellule. Quatre machines à peler fonctionnent pendant un poste de 8 heures. Les cathodes prêtes ne sont pas brossées, ce qui a une influence défavorable sur l'aspect du dépôt.

Les anodes sont brossées pour enlever la majeure partie de MnO₂, qui est rejeté. Le reste de MnO₂ est dissous par une solution de sulfate ferreux, solution qui est recyclée à la lixiviation neutre.

5.4.7 FUSION DES CATHODES

Les cathodes sont fondues dans un four à induction Ajax, fréquence réseau, comprenant 4 inducteurs de 450 kW. La capacité du four atteint 18 t/h, avec une consommation de 110 kWh/t.

Le zinc fondu passe dans un four de maintien, où on peut faire des additions d'éléments d'alliage. Ce four alimente une fontaine d'où le métal est repris par des pompes en graphite pour alimenter les chaînes de coulée; une de ces chaînes est munie d'un écumage automatique.

5.5 BIBLIOGRAPHIE

ANDRE, J.A., et DELVAUX, R.J., (1970)

Production of electrolytic zinc at the Balen plant of S.A. Vieille Montagne, Balen, Belgium, AIME WORLD SYMPOSIUM ON MINING AND METALLURGICAL OF LEAD AND ZINC, vol. II, Extractive Metallurgy, chap. 6, p. 178-197.

DE BELLEFROID, Y., (1976)

Halles d'électrolyse du zinc automatisées, ATB METALLURGIE, vol. 16, n° 3, p. 167-175.

DELVAUX, R., (1976)

Lixiviation de minerais de zinc grillés selon le procédé goethite, ATB METALLURGIE, vol. 16, n° 3, p. 154-163.

LAUWERS, A., (1977)

Computerized metallurgical and economical calculations, Communication à "G.D.M.B. Blei Fachausschuss" Hoboken-Antwerpen, 12 mai.

LEROY, J.L., et al., (1970)

Lead smelter operation at N.V. Metallurgie Hoboken S.A., Hoboken, Belgium, AIME WORLD SYMPOSIUM ON MINING AND METALLURGY OF LEAD AND ZINC, vol. II, Extractive Metallurgy, chap. 28, p. 824-852.

QUATPERS, R., (1976)

Un procédé de purification de l'électrolyte en hydrométallurgie du zinc, ATB METALLURGIE, vol. 16, n° 3, p. 164-166.

VAN DEN NESTE, E., (1977)

Metallurgie-Hoboken-Overpelt's zinc electrowinning plant, CIM BULLETIN, vol. 70, n° 784, août, p. 173-185

WORLD MINING (1971)

*How Vieille Montagne has automated electrolytic zinc cellroom
at Balen, mars, p. 38-40.*

CHAPITRE 6

F R A N C E

6.1 USINE A ZINC D'AUBY, SOCIETE C.R.A.M.

6.1.1 HISTORIQUE

L'usine d'Auby-lez-Douai a été construite en 1869 pour traiter, à l'origine, des minerais oxydés de zinc provenant d'Espagne. L'emplacement a été choisi à proximité des charbonnages du nord de la France, à un endroit bénéficiant d'un réseau ferroviaire très dense, de bonnes liaisons fluviales avec les ports de la mer du Nord et d'une main d'oeuvre qualifiée.

Dès 1895, l'usine a créé un atelier de grillage pour traiter les blendes et elle a produit du zinc dans des fours à creusets horizontaux jusqu'en 1975. Depuis juin 1975, elle a remplacé le procédé thermique par le procédé électrolytique avec traitement des résidus par le procédé "jarosite". Par ailleurs, elle a diversifié ses activités que l'on peut schématiser comme suit :

Prémétallurgie : Désulfuration des blends avec fabrication d'acide sulfurique.

Conditionnement des cendres et oxydes de zinc d'appoint.

Métallurgie : Production de zinc et métaux connexes par électrolyse.
Refonte et raffinage de vieux zinc, déchets, etc.

Transformation : Poudre de zinc, poussières de zinc, oxydes et pigments de zinc.
Alliages de zinc.
Laminoir très moderne pour zinc et plomb.
Atelier de zinguerie.

Récupération d'autres métaux : Fabrication d'alliages d'aluminium de 2ème fusion.
Décorticage des cables électriques.

De plus, les installations industrielles sont complétées par un Centre de Recherche.

L'usine d'Auby dispose d'un domaine de 215 hectares dont 45 sont occupés par les installations industrielles. Elle occupe 1200 personnes environ.

6.1.2 CAPACITES DE PRODUCTION

Zinc	130.000 t/an
dont par électrolyse	115.000 t/an
par raffinage	15.000 t/an
Alliages de zinc	30.000 t/an
Zinc laminé et ouvré	80.000 t/an
Acide sulfurique monohydraté	200.000 t/an
Métaux de récupération	20.000 t/an

6.1.3 GRILLAGE

La blende crue reprise au hall de stockage ou sur le parc par pelles mécaniques ou ponts roulants est conduite dans des trémies en tête de l'installation, puis criblée et introduite dans le four de grillage par des ouvertures latérales.

Le four de grillage est un réacteur à lit fluidisé de 7,5 m de diamètre, capable de traiter 500 t de cru par jour. La température de réaction comme celle des gaz de grillage est de 950°. Le minerai grillé est recueilli, partie par trop-plein, partie par dépoussièrage des gaz.

Ces gaz, qui contiennent 8-10% SO₂ avant leur traitement pour la fabrication d'acide sulfurique, sont refroidis dans une chaudière de récupération type Lamont à décrassage mécanique, puis dépoussiérés dans des cyclones et des électrofiltres secs. Après ces électrofiltres, un ventilateur règle le tirage du four.

Le dépoussièrage est suivi d'une épuration humide comportant une tour d'humidification, des refroidisseurs verticaux, un premier champ d'électrofiltres humides, une tour à fluor, un deuxième champ d'électrofiltres humides.

Les eaux de lavage ont un volume de 240 m³ par jour; elles contiennent 100 mg/litre de solides et sont fortement acides. Elles sont traitées à la chaux, ce qui donne un résidu de 10 à 20 t/jour de gypse.

Le minerai grillé est transporté pneumatiquement dans deux silos de 3.500 t chacun, en tête d'électrolyse.

Le schéma du grillage et du dépoussièrage est donné à la fig. 32.

6.1.4 FABRICATION D'ACIDE SULFURIQUE

Les gaz épurés sont traités dans une installation de fabrication d'acide sulfurique par le procédé de contact.

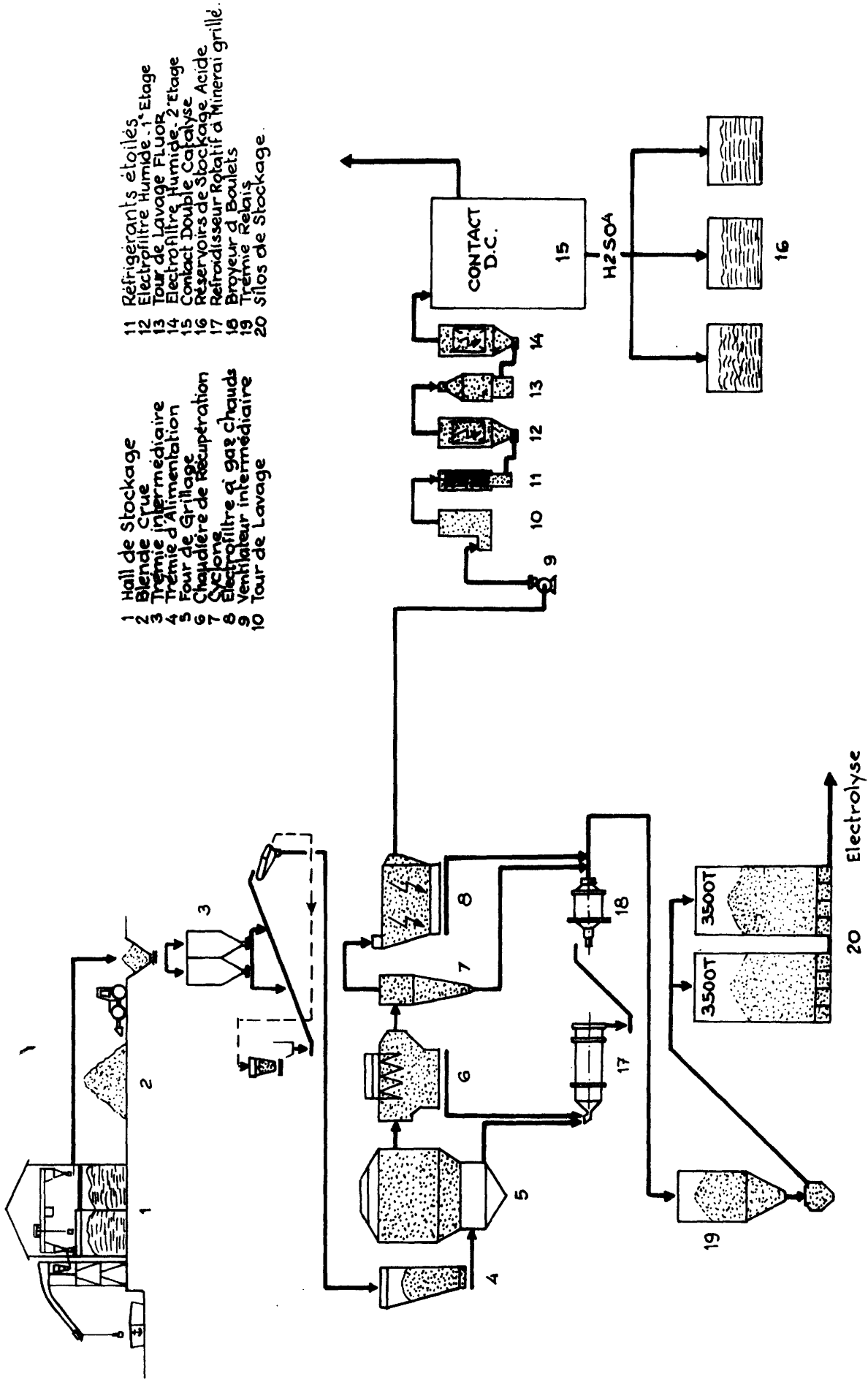


Fig.32 Alimentation minéral et fluo-grillage contact.

Cette installation comprend une sècheuse Venturi, une double catalyse avec absorption intermédiaire, un absorbeur final, également du type Venturi.

Le rendement de l'installation est de 99,4% et les gaz de queue, contenant moins de 0,05% de SO_2 en volume, sont envoyés à la cheminée de 48 m de haut où ils font l'objet d'un contrôle automatique permanent.

L'acide sulfurique produit, refroidi sur échangeurs tubulaires, est stocké au titre de 96% monohydraté, dégazé, dans trois cuves de 3.300 t chacune. Les eaux de réfrigération sont utilisées en circuit fermé et refroidies sur une tour de réfrigération atmosphérique.

La capacité de l'installation est de 550 t d'acide par jour.

6.1.5 MISE EN SOLUTION DU GRILLÉ

Les minerais grillés sont extraits des deux silos par un ensemble extracteur à transport pneumatique et pesage pour alimenter deux trémies de 300 t en tête de l'atelier de mise en solution.

Cette mise en solution est pratiquée en trois étapes principales : la lixiviation neutre, la lixiviation acide et la précipitation du fer suivant le schéma donné à la figure 33.

A la lixiviation neutre, environ $3/4$ du grillé consommé sont attaqués par l'acide de tête qui est un mélange d'une partie de l'acide de retour de l'électrolyse, des boues de manganèse, des recyclages divers afin de réaliser la dissolution d'environ 80% du zinc contenu. L'excès de minerai empêche la dissolution du fer et l'entraînement d'impuretés comme l'arsenic, l'antimoine et l'étain. La pulpe obtenue est décantée pour séparer les deux phases : la solution neutre à 150 g/l de zinc destinée à la purification et une boue appelée pulpe neutre qui contient le zinc non dissous (25 à 30% en teneur), les impuretés et la gangue du minerai.

La lixiviation neutre est réalisée dans trois cuves agitées de 80 m^3 chacune. La suspension obtenue traverse un classificateur à rateaux pour éliminer les grains, puis est envoyée par goulottes dans deux décanteurs circulaires de 16 m de diamètre. La surverse de ces décanteurs est pompée vers la purification et la pulpe neutre extraite à la base est pompée vers la lixiviation acide.

A la lixiviation acide, la pulpe neutre est attaquée à chaud (90°) par le solde de l'acide de retour de l'électrolyse, renforcé d'un appoint variable d'acide sulfurique concentré. Le zinc restant, le fer, le cuivre et d'autres impuretés passent en solution et les insolubles de l'opération se réduisent au sulfate de plomb argentifère et à la gangue du minerai. En fin d'attaque, la solution contient 40 à 60 g d'acide sulfurique et 15 à 25 g de fer par litre, ainsi que les impuretés dissoutes. Solution et insolubles sont à nouveau séparés par décantation; la solution est envoyée à la précipitation du fer et les boues insolubles sont filtrées et éliminées du circuit.

La lixiviation acide est réalisée en deux étapes à contre-courant : chaque étape comporte deux cuves agitées de 80 m^3 et un décanteur de 16 m de diamètre. Les boues de sulfate de plomb sont extraites du décanteur de l'étape la plus acide et filtrées sur un filtre horizontal Prayon de 40 m^2 .

La gâteau est pulpé à l'eau et envoyé par pompage dans un bassin d'épandage plastifié de 8.000 m^2 . Le poids de ce gâteau est de l'ordre de 10% du poids du grillé.

La solution claire, acide et chaude provenant de la lixiviation acide est débarrassée de sa forte teneur en fer en utilisant le procédé Jarosite breveté par AZSA-DNZ-EZ, qui conduit à l'obtention d'un précipité cristallisé, décantable et filtrable de sulfate basique de fer et d'un alcalin.

A la solution acide, on ajoute l'ammoniaque gazeux NH_3 et on neutralise la solution par apport contrôlé de minerai grillé ou d'oxyde de zinc. La précipitation de la jarosite libre de l'acide sulfurique qu'il faut neutraliser au fur et à mesure de sa formation sans apporter d'excès de minerai. L'opération est terminée quand la solution finale contient encore 2 à 3 g/l de fer et 3 à 5 g/l d'acide.

La suspension de la jarosite est décantée : la surverse retourne à la lixiviation neutre après neutralisation avec oxydation du fer résiduel à l'air et la boue décantée est filtrée et stockée dans des bassins à résidus.

La précipitation de la jarosite est réalisée en deux étapes à contre-courant : la première étape comprend 5 à 7 cuves agitées de 80 m^3 suivies de deux décanteurs de 16 m de diamètre; la seconde étape comprend 3 à 4 cuves agitées de 80 m^3 suivies d'un décanteur de 16 m de diamètre.

La solution claire de la première étape passe en deuxième étape de précipitation et les boues de cette deuxième étape sont recyclées en tête de la première. La jarosite est extraite en fin de première étape et filtrée sur un filtre horizontal Prayon de 80 m^2 . La gâteau pèse environ 40% du minerai traité.

Ce gâteau est pulpé à l'eau vers un bassin de décantation plastifié de 33.000 m^3 ; l'eau de transport est recyclée et l'excès d'eau des bassins (pluie, collectes, diverses) est neutralisé à la chaux avant d'être rejeté au canal.

La solution claire de la deuxième étape est préneutralisée et oxydée à l'air dans deux cuves de 80 m^3 avant d'être mélangée dans une cuve supplémentaire de 80 m^3 avec la suspension de la lixiviation neutre.

6.1.6 PURIFICATION DES SOLUTIONS

La purification de la solution neutre est opérée en plusieurs étapes :

- élimination partielle du cuivre à la poudre de zinc;
- élimination du cobalt à la poudre de zinc en présence d'émétique (antimoine); ce précipité entraîne le reliquat de cuivre, le nickel et une grande partie du cadmium;
- élimination du cadmium résiduel à la poudre de zinc avec acidification de la solution purifiée pour éviter la formation des sels basiques.

La première étape est réalisée dans deux cuves de 80 m^3 et le précipité est décanté.

La seconde étape est réalisée dans quatre cuves de 80 m^3 et le précipité est filtré au travers de trois filtres-presses de 210 m^2 chacun.

La troisième étape est réalisée dans deux cuves de 80 m^3 et le précipité est filtré dans deux filtres-presses de 210 m^2 .

A la fin de la dernière étape, la solution purifiée dont la température est d'environ 75°C est refroidie dans un réfrigérant atmosphérique et stockée dans deux cuves caoutchoutées de 1000 m^3 chacune.

Tous les précipités sont collectés ensemble dans deux cuves, pulpés à l'eau et envoyés dans trois cuves agitées de 60 m^3 pour y subir une redissolution sulfurique contrôlée. A l'issue de cette redissolution, on sépare sur filtre-presse un précipité riche en cuivre puis la solution est précipitée à la poudre de zinc pour en extraire le cadmium et enfin neutralisée et traitée au nitro- β -naphthol et au charbon actif pour en extraire le cobalt. La solution zincifère résiduelle est recyclée en tête de la lixiviation neutre. La consommation de poudre de zinc pour toutes

ces opérations de purification varie entre 6 et 8% du poids du zinc produit.

6.1.7 *ELECTROLYSE DE LA SOLUTION PURIFIEE*

Le hall d'électrolyse comporte 240 cellules en béton de 10 m³ chacune, revêtues de matière plastique. Chaque cellule contient 45 anodes et 44 cathodes de 2,6 m². Les 240 cellules sont réparties en 8 lignes de 30 cellules.

Du point de vue électrique, il y a 2x4 lignes en série, chaque groupe de 4 lignes est alimenté par un redresseur à diodes au silicium ASEA capable de 53.000 A sous 440 V.

Du point de vue solution, il y a un circuit principal de 6 lignes alimentées en parallèle, chaque cellule dans chaque ligne étant alimentée en parallèle à partir d'un ensemble de goulottes distributrices et collectrices. L'acidité moyenne de ce circuit est de 130 g/l maintenue constante pour une intensité donnée par un apport contrôlé de solution purifiée. Un circuit secondaire d'épuisement de deux lignes est également alimenté en parallèle; son acidité moyenne est de 170 g/l. De ce circuit d'épuisement en série avec le circuit principal, on extrait le volume d'acide de retour correspondant à l'apport de solution neutre. Cet acide de retour est stocké dans deux cuves d'acier caoutchouté de 1000 m³ chacune et y est puisé au fur et à mesure des besoins de lixiviation. Les anodes sont en plomb à 0,75% d'argent et les feuilles amorces des cathodes sont en aluminium.

Le dégagement d'oxygène à l'anode est contrôlé (acidité, densité de courant, pureté, gélatine) de manière à ne pas provoquer de "brouillard" acide qui est en général le signe d'une mauvaise purification, entraînant également un dégagement d'hydrogène et une perte de rendement.

Chaque ligne de cellules fait partie d'un circuit comportant les goulottes d'alimentation, les cellules en parallèle, les goulottes collectrices, les bacs de roulement, les pompes de circulation, la réfrigération atmosphérique et la goulotte commune de répartition.

Il faut 8 bacs de roulement de 60 m^3 , 8 pompes de circulation de $250 \text{ m}^3/\text{heure}$ et 2 pompes de réserve, 2 pompes de reprise d'acide et 2 pompes d'alimentation de solutions épuisées. Les réfrigérants sont au nombre de 11 : 8 pour l'électrolyte en circulation, 2 pour la solution neutre et 1 en réserve. Ce système facilite le maintien du bilan de l'eau dans l'ensemble de l'usine.

La densité de courant est de 375 A/m^2 . Le dépôt de zinc dure 48 heures, puis les cathodes sont enlevées par un ensemble de manutention et de pelage de conception V.M. Les cathodes de 120 cellules sont pelées journallement en deux postes de travail par un ensemble de 4 ponts cellules, 2 chariots de transfert, 2 ponts machines, 2 machines doubles de pelage, 2 empileuses et 2 dispositifs d'évacuation des piles de cathodes. A chaque voyage, un pont cellule véhicule 22 cathodes recouvertes chacune de 50 kg de zinc et chaque machine de pelage est capable de peler des cathodes correspondant à 60 voyages de pont à poste. Tous les déplacements sont automatiques et déclenchés à partir d'un programmeur. Trois hommes par machine à stripper double suffisent à surveiller les opérations, à remplacer les cathodes abîmées et à intervenir pour décoller le zinc qui adhère trop à l'aluminium. Après le pelage, les cathodes sont brossées automatiquement.

6.1.8 FUSION DES CATHODES

Les cathodes sont fondues au four à induction à 450° . Les empileuses constituent des paquets de 44 cathodes, soit environ 2,2 t, qui, à l'aide d'un élévateur, sont amenées sur un balcon de stockage de 1200 m^2 . De là, repris par chariot élévateur,

ils sont chargés dans deux fours Demag de 1800 kW capables de fondre chacun 15 t/heure.

Le métal fin ou extra-fin est coulé en lingots de 25 kg, empilés en lot d'une tonne. Il peut aussi, à l'aide de pompe à zinc, être coulé en blocs de 1000 kg, 1500 kg ou être alimenté dans des fours d'alliage zinc-aluminium ou zinc-plomb (alliages de galvanisation).

Lors de la refusion des cathodes, les oxydes formés sont séparés en grenailles à refondre et en fines à recycler au four de grillage.

6.1.9 AUXILIAIRES

L'usine d'Auby est fournie en énergie électrique en haute tension 220 kV. Un poste en coupure à double ligne alimente deux transformateurs de 75 MVA-220 kV-15 kV et une sous-station de 15 kV distribue l'énergie électrique dans toute l'usine vers les divers centres de consommation.

L'usine dispose d'une station de 8 compresseurs "Crepelle" de 250 CV pour les transports pneumatiques, l'air nécessaire aux services et l'oxydation des solutions.

Une station centrale d'épuration des eaux pour chaudières alimente les deux chaudières Socomas de 20 t/h vapeur à 6 kg/cm^2 pour l'électrolyse et la chaudière de 22 t/h du fluogrillage. Une station de neutralisation à la chaux traite tous les effluents avant leur rejet au canal.

La poudre de zinc nécessaire à la purification est fabriquée dans un atelier de pulvérisation de zinc liquide à partir des cathodes de 2ème fusion. La capacité de production est de 20 t/jour.

6.1.10 RAFFINAGE DU ZINC DE DEUXIEME FUSION

Pour le traitement du zinc de deuxième fusion provenant de déchets divers, de "vieux zinc", du zinc récupéré à partir de galvanisés et des alliages, l'usine dispose de colonnes de distillation. Les impuretés principales sont le fer, le plomb et le cadmium. La distillation fractionnée est réalisée dans des colonnes à plateaux en carborundun chauffées extérieurement : deux colonnes en série, une colonne déplombeuse puis une décadmieuse. Le zinc obtenu est extra-pur.

Les colonnes déplombeuses peuvent être utilisées en colonnes bouilleuses pour produire de la vapeur de zinc déplombée qui peut être condensée en poussière ou brûlée en oxyde.

Dans sa forme actuelle, le raffinage comporte une colonne déplombeuse pouvant aussi être utilisée au décadmiage, une colonne bouilleuse équipée de deux canisters pour la fabrication de poussière fine de zinc.

Dans le cadre d'usine filiale avec la Société N.J.Z., le raffinage dispose d'une deuxième colonne bouilleuse équipée de brûleurs à zinc et alimentée en zinc pur pour produire des oxydes de zinc de reprographie et autres.

La capacité journalière du raffinage est de 50 t de zinc et de poussières et de 30 t d'oxyde de zinc.

Les impuretés non volatiles, Pb, Cu, Sn et Al, sont séparées à la base des colonnes dans des fours de liquation. En quantités importantes, elles peuvent justifier un dézincage sous vide pour les enrichir.

6.1.11 LAMINAGE DU ZINC

Le procédé de laminage en paquets a été remplacée en 1970 par un laminage continu avec laminoirs à bandes modernes .

Cet atelier comporte essentiellement :

- 1) une installation de fusion-liquation
- 2) une installation de coulée continue
- 3) un laminoir tandem duo-dégrossisseur
- 4) deux étuves de traitement thermique
- 5) un laminoir de quarto-finisseur
- 6) une ligne de planage-débitage et une ligne de refendage

Le tiers du zinc laminé est transformé en zinc ouvré comme, par exemple, des tuyaux, des gouttières et leurs éléments de jonction. Ces ouvrés peuvent atteindre des longueurs de 6 m et peuvent être assemblés mécaniquement sans soudure.

6.1.12 ALLIAGES DE ZINC

L'atelier produit des alliages du type Zamak pour le moulage sous pression, des alliages du type K.M., des alliages de galvanisation des alliages primaires et des alliages du type ILZRO12.

L'atelier comporte un four de fusion de zinc ultra-fin, chauffé au gaz et de 120 t de capacité. A partir de ce four, on alimente par pompes et goulottes les cuves de fabrication des alliages qui sont ensuite coulés par pompe métallique. Trois lignes de cuves avec chaînes de coulée donnent une capacité de 30 à 40 t par poste de travail.

6.1.13 CADMIUM

L'approvisionnement de cet atelier vient principalement du cément de cadmium avec, pour appoint, divers produits oxydés ou sulfurés.

Les ciments sont dissous à l'acide sulfurique ; la solution est purifiée, puis électrolysée.

Les cathodes de cadmium prélevées après 48 heures sont refondues sous bain de soude et coulées en boules, baguettes ou formes diverses.

L'atelier comporte aussi une fabrication d'oxyde de cadmium d'une capacité de 10 t/mois.

6.1.14 AUTRES ACTIVITES

Pour diversifier ses activités, l'usine comporte aussi un atelier de fabrication d'alliages d'aluminium de 2ème fusion et une installation de décorticage des cables électriques plastique-aluminium, plastique-cuivre-plomb, feuillards, gaines, etc.

6.1.15 SERVICES GENERAUX ET CENTRE DE RECHERCHE, DE DEVELOPPEMENT ET DE CONTROLE

L'usine a son propre service social et médical ainsi qu'un service incendie. Elle a également des ateliers de mécanique, de maçonnerie et d'instrumentation scientifique.

Son Centre de Recherche, de développement et de contrôle dispose d'un laboratoire d'analyses chimiques classiques, mais aussi de appareils d'analyse physico-chimiques comme le spectrophotomètre

d'absorption atomique, le spectrographe d'émission, le spectromètre de fluorescence X, le spectrophotomètre d'absorption moléculaire.

Pour la mesure des caractéristiques physiques, l'usine dispose d'un laboratoire classique d'essais mécaniques, d'un radiocristallographe, d'appareils de métallographie, de photographie, d'étude du fluage, de mesure des caractéristiques électrophotographiques des oxydes de reprographie et de mesure de la granulométrie ou de la surface spécifique des produits pulvérulents.

6.2 USINE A PLOMB-ZINC DE NOYELLES-GODAULT, SOCIETE DE PENARROYA

6.2.1 SCHEMA DE L'USINE

L'usine comporte deux circuits :

- un circuit Zn-Pb par le procédé Imperial Smelting;
- un circuit Pb par fusion au four W.J., le plomb produit à l'I.S.P. rejoignant le circuit du plomb au raffinage.

Le circuit I.S.P. comporte :

- a) la pelletisation de la charge
- b) le grillage agglomérant sur bande D.L. avec vent aspiré ascendant
- c) le four I.S.
- d) le raffinage du zinc en colonnes N.J.

Le circuit plomb comporte :

- a) la pelletisation de la charge
- b) le grillage agglomérant sur bande D.L. avec vent aspiré ascendant
- c) la fusion au four W.J.
- d) le raffinage du plomb-d'oeuvre
- e) des laminoirs à plomb.

6.2.2 MATIERES PREMIERS

La charge du four I.S. est réalisée par mélange de concentrés de blendes relativement riches en Pb et de galènes relativement riches en Zn, mais aussi de déchets zincifères de poussières d'aciérie à 30-33% Zn et de minerais ou résidus zincifères contenant trop de Cl, Mg, Ni, Co, Ba ou Fe pour les producteurs de zinc électro

lytique. Trente pour cent des concentrés proviennent de mines françaises.

La charge, après agglomération, doit impérativement se situer dans les limites suivantes :

Zn	40 à 50%
Pb	14 à 20%
FeO	12 à 15%
CaO	4%
SiO ₂	4 à 5%
Al ₂ O ₃	4%

La charge du four à plomb provient surtout de concentrés riches de galène.

6.2.3 PRODUCTION

La capacité de production de zinc est de 100.000 t/an et l'usine projette de la porter à 130.000 t/an.

La production de 1974 a atteint 94.000 t, mais elle est actuellement réduite de 25-30% en raison de la crise.

Dix pour cent du zinc sont vendus (après enlèvement de As pour l'aluminium) en qualité G.O.B. avec 1,4% Pb - 2,5 kg/t Cd - 300 g/t Al - 440 g/t Fe - 140 g/t Cu - 10 g/t As et 98,07% Zn.

Nonante pour cent du zinc sont raffinés dans les colonnes N.J. qui donnent un zinc à 99,995% avec 25 g/t Cd - 15 g/t Pb - 10 g/t Fe dans la proportion de 43%, et un zinc liquaté dans la proportion de 57%.

Le rendement général en zinc est de 93,5%.

La capacité de production de plomb est de 130-140.000 t/an dont 30-32.000 t à l'I.S.P. et 100-105.000 t au four W.J.

Le rendement en plomb est de 97-97,5%.

L'usine produit 240 t/an de cadmium, dont 60 t en métal pur et 180 t en carbonate de Cd + Zn. Des transformations vont modifier ces proportions et donner 200 t Cd métal pour 40-50 t de carbonate. Le rendement en cadmium est de 90%.

L'usine produit 130.000 t/an H_2SO_4 et 13.000 t/an SO_2 liquide. Elle commercialise aussi 10 t/an d'oxyde de germanium très pur sans chercher une récupération élevée car le marché est limité. Jusqu'à présent, elle a produit également 200 t/an de Bi par électrolyse, mais cet atelier sera bientôt fermé.

Enfin, elle produit 200 t/an de doré contenant 200 kg Au; la récupération des métaux précieux est proche des 100%.

6.2.4 PREPARATION DE LA CHARGE DU FOUR I.S.

L'usine dispose de deux entrepôts couverts de 15.000 t chacun pour stocker les concentrés qui sont déchargés des péniches et transportés vers l'agglomération par deux grues roulantes d'une capacité de 100 t/h chacune.

Les concentrés livrés en roches sont broyés à 4 mm dans deux concasseurs Hazenag suivis de tamis vibrants. La capacité de concassage est de 10 t/h.

La préparation de la charge comporte des réservoirs circulaires 10 réservoirs de 40 m^3 pour les minerais, 2 réservoirs de 100 m^3 pour le retour d'agglomération et 2 réservoirs de 40 m^3 pour le fondant, le plus souvent du calcaire, et pour les sous-produits.

L'équipement comporte des alimenteurs et des distributeurs vibrants au dessus de la courroie de pesée.

La pesée et le mélange sont commandés par la chambre de contrôle avec une précision de $\pm 1\%$. La charge est pelletisée sur un disque d'une capacité de 160-190 t/h qui comporte un tamisage automatique et une aspersion d'eau.

6.2.5 GRILLAGE ET AGGLOMERATION DE LA CHARGE DU FOUR I.S.

Un convoyeur reçoit la décharge du disque de pelletisation et la verse dans une des deux trémies d'alimentation de la bande D.L. de 80 m², à vent aspiré ascendant.

Quelques caractéristiques de cette bande sont :

largeur	2,5 m
Palettes	89 (1mx2,5m)
Nombre de rangées de barres par palette	3
Nombre de barres par rangée	120
Surface du caisson d'allumage	2,5 m ²
Nombre de caissons	16
Surface de soufflage ascendant	16x5 = 80 m ²

Il y a 6 ventilateurs de soufflage ou d'aspiration : 1 pour l'allumage, 3 pour l'air frais, 2 pour les gaz riches.

L'aggloméré tombe sur une grille constituée de barres distantes de 200 mm, puis sur un tamis à barres de 30 mm destiné à diminuer la quantité de charge au broyeur à cylindres denté (Ø 1,4m x 1,25m). Ce dernier réduit les dimensions à 110 mm maximum. Le broyé et les fines du tamis à barres sont convoyés sur un tamis à deux ponts : 30 et 20 mm.

Le +30 mm constitue la charge du four.

Le -30 et +20 mm est broyé dans un concasseur à cylindres ondulés (Ø 1,2m x 0,8 m).

Le -20 mm initial et le -20 mm broyé sont conduits au tambour de refroidissement (Ø 2,5 m x 6 m) où ils sont mélangés aux boues de lavage des gaz.

L'ensemble est alors broyé à -5 mm par deux broyeurs à cylindres de 1,5 m de diamètre et 1 m de large.

Le dépoussièrage comporte :

- 1 saturateur constitué d'une chambre vide où on injecte 80 m³ d'eau par heure;
- 2 Venturis régularisant la pression et où on injecte de 25 à 80 m³/h d'eau;
- 1 séparateur constitué d'une tour vide où on sépare les gaz des suspensions;
- 1 décanteur de 15 m de diamètre et des pompes pour recycler la surverse.

La ventilation comporte des filtres à sac, 3 laveurs Lurgi et 2 laveurs humides.

Une composition type de charge Dwight-Lloyd pourrait être :

	Matière	t/h	t de S/h
Concentrés	Concentrés Zn	13,300	4,190
	Sulfures mixtes	7,400	1,813
	Minerais oxydés	1,600	0,009
	Oxydes	1,150	0,006
	Concentrés de Plomb	2,600	0,731
Fondant	Calcaire	1,300	-
Sous-produits	Ecumes de ISP	0,700	0,009
	Boues recyclées	2,500	0,090
	Scorie riche	0,400	-
	Boues acides	2,900	0,336
Retour	Retours d'agglomérés	126,000	4,233
		159,850	11,417

La couche d'ignition a une épaisseur de 30 mm.

L'épaisseur totale de matière est 340 mm

La vitesse d'avancement est 1,5 m/min

La production d'aggloméré est de 25,6 t/h à 0,77% S

La consommation du gaz d'allumage à 4.500 kcal/m³ est 183 m³/h

La production de poussière égale 9,5% de la charge nouvelle, retour exclu.

Les gaz pauvres sont recyclés sauf les gaz de queue contenant seulement 0,3% SO_2 qui sont envoyés directement à la cheminée après dépoussièrage dans un filtre à sacs.

Les gaz riches à 7-7,2% SO_2 traversent d'abord des laveurs humides d'où la pulpe est déversée dans des décanteurs qui recyclent 700 m^3 d'eau par jour. Ces eaux sont riches en sulfates et en sulfites de cadmium et de zinc. Elles sont neutralisées à pH 8,5 par Na_2CO_3 dans des réservoirs de 25 m^3 . On précipite ainsi le carbonate mixte de zinc et de cadmium produit par l'usine. Soixante-cinq % du Cd des concentrés se retrouvent dans ce composé filtré sur filtre-presse. Quand aux boues, elles sont utilisées à la préparation de la charge pour former les boulettes.

Les gaz passent ensuite dans les électro-filtres humides dont les eaux contiennent Hg et Se. Ces deux éléments sont en quantité beaucoup trop faible dans les minerais traités pour justifier leur valorisation; d'ailleurs l'usine évite les achats de concentrés mercurifères. Cependant bien que la quantité de mercure ne dépasse pas 1 t/an, ce métal pose des problèmes de dépôt dans les tuyauteries.

Les "petites eaux" de l'électrofiltre sont neutralisées par CaO à pH 10,5. Après filtration, les boues sont recyclées et les eaux sont en partie recyclées et en partie rejetées à pH 10,5.

F et Cl sont captés dans des tours d'abattage en graphite; l'arsenic et l'antimoine en très faible proportion dans les minerais sont recyclés dans les boues.

5.2.6 GRILLAGE DES CHARGES DU FOUR A PLOMB

La charge destinée au four à plomb est grillée et agglomérée sur deux petits D.L. de 18 m^2 chacun, également à vent aspiré ascendant.

Les gaz d'allumage et de queue à 0,8-1% SO_2 ne sont pas recyclés. Après dépoussiérage, ces gaz sont dilués et envoyés à la cheminée. Les poussières sont déchlorées par voie humide : les boues sont recyclées et les eaux chlorées sont rejetées au canal dans des normes acceptées par la législation. On prévoit cependant le recyclage des gaz pauvres quand de nouvelles normes l'imposeront. Une partie des gaz moins riches que ceux du grillage des blends (4-5% SO_2) rejoint le circuit H_2SO_4 mais une autre partie sert à la fabrication de SO_2 liquide.

La transformation de SO_2 en H_2SO_4 est réalisée par simple contact. Les gaz de la cheminée contiennent donc un peu de SO_2 dans des normes encore admises à présent (0,15% SO_2) mais, si cela s'avérait nécessaire, l'usine pourrait adopter la solution de Viviez dans l'avenir.

6.2.7 IMPERIAL SMELTING

Le four I.S. a une surface de 15,8 m^2 aux tuyères. Sa production atteint 26 $\text{t}/\text{m}^2/24$ h de zinc pour une consommation de 925 à 1000 kg de coke, 620 kWh et 700 thermies de gaz par tonne de zinc. On alimente alternativement deux charges de 1500 t de coke et deux charges de 3.800 t d'aggloméré au sommet du four fermé par une double cloche.

La charge totale est d'environ 250 t/j de coke pour 750 t/j d'aggloméré et 25 t/j d'écumes recyclées.

Au bas du four, on obtient du plomb d'oeuvre, parfois un peu de fer métal, un mélange de matte et de speiss et la scorie. Ces produits sont déversés dans un avant creuset d'où le bullion est coulé en lingotières de 3 t.

La matte et le speiss sont enlevés une fois toutes les 5-6 coulé

Le speiss contenant le peu de matte formée est riche en As et en Ni (jusqu'à 27%); il contient relativement peu de Cu, Fe et Zn mais il entraîne du Pb à ressuer.

Dans le passé, ce speiss était vendu à une usine spécialisée qui, à présent, n'en veut plus. C'est pourquoi il est actuellement conservé en stock. L'usine étudie son retraitement dans un atelier pilote où on doit en extraire le cuivre et un sulfate de nickel impur à vendre pour purification à une usine du même groupe (Sté "Le Nickel" au Havre).

La scorie est produite à raison de 50 à 60.000 t/an; elle est granulée, séchée et criblée. Sa teneur en zinc est descendue à 5,9% venant de 7-8%, il y a quelques années; c'est un progrès mais qui augmente les risques de réduire des loupes de fer. Elle contient également 0,9% Pb.

Avec ces teneurs, l'intérêt d'un retraitement, au four Waelz par exemple, ne se pose plus alors qu'il y a quelques années, il était permis de se demander s'il n'eut pas été préférable de sortir une scorie à \pm 10% Zn à retraiter.

La fraction de la scorie supérieure à 0,8 mm, soit environ la moitié, est vendue pour le sablage car la silice qu'elle contient est combinée et ne présente plus de risque de silicose. L'autre moitié de la scorie est envoyée au terril par wagonnets. Son utilisation pour le remblai des routes ou autoroutes est possible quand le prix du transport le permet; un tel projet est actuellement en cours de réalisation.

Les gaz sortent du four à 1000°, ils contiennent 8% Zn en pénétrant dans un des deux condenseurs à brouillard de plomb munis de quatre rotors répartis sur trois étages.

Le bain de plomb fondu est alors à 550°; le zinc s'y dissout et il se forme des premières écumes sur le bain. Les gaz sortent à 450° et sont lavés dans une tour pour abattre les poussières : les "blue-powders" produites à raison de 70 t/j. Les gaz qui

contiennent encore du CO sont ensuite brûlés en partie pour fournir de la vapeur et en partie dans les réchauffeurs d'air.

Le plomb contenant le zinc dissous est refroidi à 450° dans des conduites à jaquettes d'eau; on sépare ainsi le zinc du plomb qui est extrait par un siphon et est recyclé. De nouvelles écumes apparaissent sur ce bain.

Toutes les écumes sont recyclées soit au four, soit à l'agglomération. Elles comportent :

- 15 t/j de boues puisées aux pompes, à 44% Pb et 35% Zn;
- 4 t/j d'écumes de bain de séparation, à 33% Pb et 50% Zn;
- 50 t/j d'écumes de condenseurs à 46% Pb et 36% Zn.

L'eau de lavage des gaz n'est réinjectée que partiellement dans le circuit, car il y en a en excès.

Les écumes qui se forment lors de la séparation du zinc et du plomb sont assez dangereuses car elles peuvent contenir de l'As métallique conduisant à la formation d'arsénamine : une bonne ventilation est nécessaire.

6.2.8 RAFFINAGE DU ZINC EN COLONNES NEW-JERSEY

Le schéma du raffinage est représenté à la figure 34.

Les écumes sont recyclées au four I.S. Elles comportent des mattes avec Al, Fe, ZnO, etc.

Le cadmium est lavé à la soude, ce qui donne du zincate sodique et un cadmium très pur.

Sur le circuit de zinc n° 3, on effectue, par campagnes, des soutirages pour volatiliser et récupérer Ge. Vu le prix du Ge et l'état du marché, on ne recherche pas une haute récupération de ce métal mais une production de 10 t/an d'oxyde de Ge.

La couche plumbeuse n° 2 a jusqu'à présent été vendue; des essai

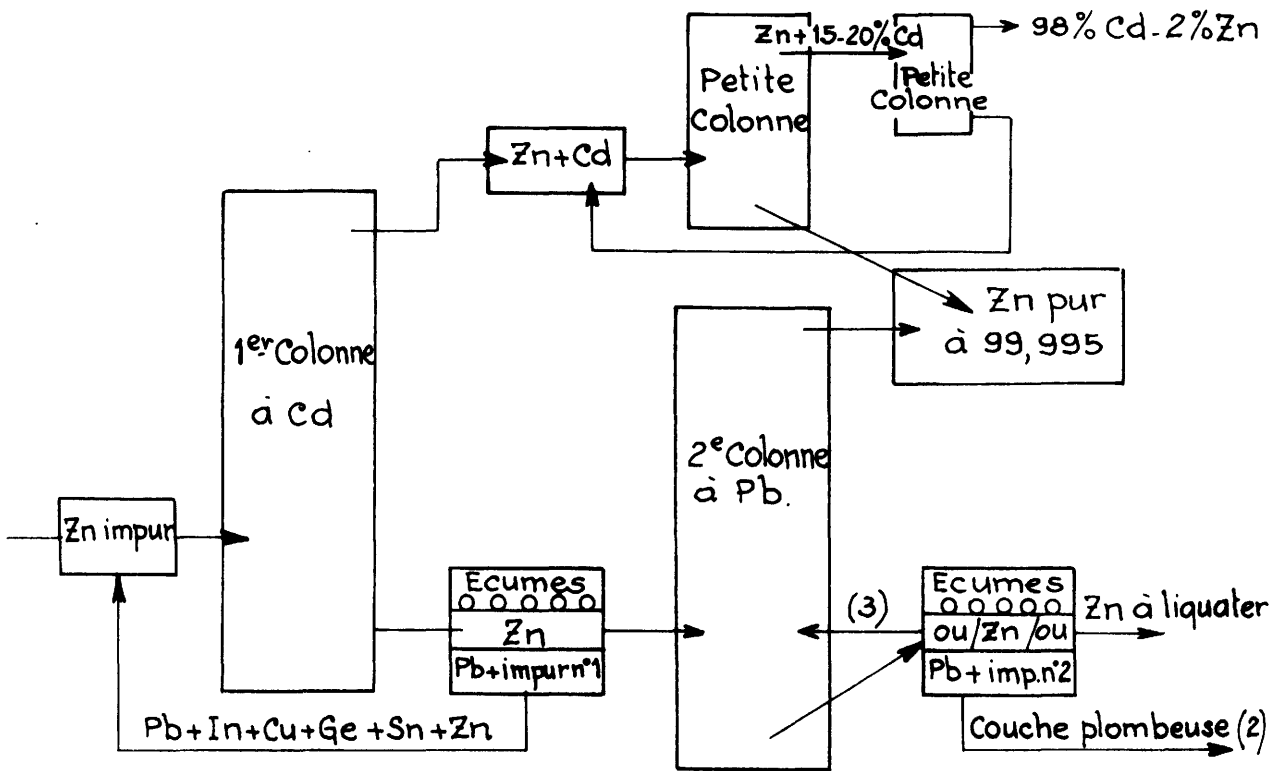


Fig.34 Schéma du raffinage du zinc.

sont en cours pour raffiner ce résidu mais le problème est complexe car cette couche est à l'état de mousses.

6.2.9 FOUR A PLOMB

Le four à plomb est un W.J. de $8,6 \text{ m}^2$ aux tuyères (2 rangées) capable de produire 100.000 t/an de plomb à partir d'une charge à 52% Pb.

Les gaz sont filtrés avant d'être envoyés à la cheminée, les poussières sont recyclées à l'agglomération. Les gaz contiennent 0,4% S et 11% CO.

La scorie produite à raison de 95.000 t/an est actuellement grenillée et mise au terril. Elle pose cependant un problème car elle contient encore 10% Zn et 2,3% Pb.

L'analyse de novembre 1977 a donné : Pb 1,68% - Ag 14 g/t - Cu 0,15% - ZnO 9,7% - S 1,94% - CaO 21% - SiO₂ 25% - Fe 29,2% - BaO 1,4%.

La rentabilité d'un "slag fuming" est insuffisante, celle d'un "Waelz" ne serait positive qu'après un accord avec les autres producteurs.

6.2.10 RAFFINAGE DU PLOMB D'OEUVRE

Le plomb d'oeuvre venant du four à plomb contient du soufre (PbS-Cu₂S), contrairement à celui qui vient du four I.S. où le soufre est parti dans la scorie et où le cuivre est sous forme métallique dans le plomb.

Le décuivrage avec ajout de S donne des mattes qui sont enrichies et déplombées jusqu'à 45% Cu - 17% S - le solde étant surtout constitué de plomb. Ces mattes contenant 2000 t/an Cu sont vendues, mais une étude de valorisation est en cours.

L'étain (200 t/an) et l'indium (20 t/an) ne sont pas valorisés et vont actuellement au terril bien que le problème de leur récupération soit posé.

L'antimoine (1200 à 1300 t/an) est vendu sous forme d'antimoniate à des usines à plomb de 2ème fusion pour fabriquer des alliages Pb-Sb.

L'arséniate de Ca (192 t en 1976) est une production fatale, malaisée à valoriser, qui va au terril.

Le bismuth est récupéré mais seulement à partir de plomb relativement riche en Bi. On utilise le procédé Kroll) Betterton par campagnes.

L'ancien atelier de raffinage électro (anodes à 5% Bi) donnait, après fusion des boues et cristallisation fractionnée, 200 t/an de bismuth pur; cet atelier sera bientôt fermé.

6.3 USINE DE CALAIS, SOCIÉTÉ "VIEILLE MONTAGNE"

L'usine de la Société VIEILLE MONTAGNE à Calais est très récente (1976). Elle réalise le grillage de concentrés zincifères exotiques et la fabrication d'acide sulfurique.

Le grillé est expédié à l'usine de Viviez qu'il alimente à 60-70%, et 70% de l'acide produit sont exportés par voie maritime.

La capacité de production atteint 170.000 t/an d'acide et autant de grillé (550 t/j) sachant qu'une tonne de blende donne 900 kg d'acide et 900 kg de grillé.

L'usine utilise un four de grillage "Lurgi V.M." à lit fluidisé, d'une surface de 77 m² à la grille; elle fabrique H₂SO₄ par double catalyse.

Le lit fluidisé donne 0 à 30% de surverse et le solde de poussières recueillies à la chaudière et aux dépoussiéreurs à sec. Après mélange, ces produits contiennent 0,15% de soufre sulfure et 2,5% de soufre sulfate. Le cadmium et l'arsenic restent bloqués dans le grillé.

L'acide est fabriqué à 94-98% suivant la température ambiante. Après double catalyse, le rendement en SO₂ atteint 99,5%. En régime, la prescription légale de 400 ppm/m³ des gaz de cheminée est donc largement respectée. Il se pose cependant un problème lors des arrêts accidentels du four, après lesquels un fort dégagement de SO₂ dans l'atmosphère se produit pendant 8 à 10 heures. Les "petites eaux" de l'électrofiltre humide contiennent 60-70 g/l d'acide ainsi que 100-200 mg/l de zinc, un peu de plomb, d'arsenic et de cadmium.

La précipitation se fait à la chaux à pH 9-10. Il faut environ 1200 t/an de CaO donnant 2.300 t/an de résidus.

Le mercure et le sélénium précipités dans les petites eaux ne sont pas valorisés bien que cette possibilité existe. La teneur en mercure de l'acide est très faible.

Le chlore est bien éliminé dans les eaux de lavage. Le fluor est abattu dans une tour à fluor à empilages de silice, puis est précipité par la chaux. Les petites eaux contiennent moins de 3 g/l de chlore et de fluor.

Le résidu de gypse est sous forme de boues qui sèchent très mal. Il est épandu sur du sable qui sert de filtre; l'usine dispose de 25 ha pour l'épandage mais le problème se posera dans l'avenir.

Les eaux résiduaires de cet épandage sont rejetées à la mer. Elles ne contiennent plus que 10-20 mg/l de CaF_2 mais le pH reste élevé (9-10) et une neutralisation sera probablement rendue obligatoire à l'avenir. Quant au zinc rejeté dans les résidus, il est inférieur à 200 g/jour.

6.4 USINE A ZINC DE VIVIEZ, SOCIETE "VIEILLE MONTAGNE"

6.4.1 INTRODUCTION

L'usine de la Vieille Montagne à Viviez (Aveyron) réalise l'extraction du zinc à partir de concentrés de blende depuis 1871.

L'usine a adopté le procédé d'extraction électrolytique dans les années 1922-1927. Elle dispose de petites centrales hydro-électriques qui ne produisent plus actuellement que 12 à 15% de ses besoins (40.10^6 kWh).

Viviez ne dispose ni de voies d'eau, ni de réseau autoroutier. L'usine est actuellement en période de mutation; le retraitement du résidu de lixiviation, précédemment réalisé par voie sèche au cubilot, est progressivement converti au procédé par voie humide à la goethite.

Le schéma de l'ancien procédé était classique : grillage en lit fluidisé - lixiviations neutre et acide - traitement des résidus au cubilot - purification - électrolyse.

Le nouveau circuit comporte le retraitement du résidu par "hot leach" (H_2SO_4 relativement concentré et chaud) simultanément à une réduction par la blende crue, suivi d'une précipitation du fer en goethite après neutralisation avec de la blende grillée.

6.4.2 PRODUCTION

En 1974, l'usine a produit :

97.000 t de zinc brut

75.000 t d'acide sulfurique

319 t de cadmium

16.000 t de concentrés divers contenant :

2400 t de plomb
1000 t de cuivre
25 t d'argent
60 kg d'or.

Cette production a demandé :

170000 t de blendes crues
 365.10^6 kWh
 6.10^6 m³ d'eau

avec un effectif de 1300 personnes.

Depuis 1974, une bonne partie de la blende reçue, après grillage, provient de l'usine de Calais et la production a diminué à cause de la crise.

Le zinc est obtenu très pur à 99,995% Zn.

Ce zinc est destiné en bonne partie à la galvanisation sauf :

- 35 à 40.000 t qui sont laminées en continu dans un des laminoirs les plus modernes d'Europe;
- 15.000 t qui servent à la fabrication de zamak et autres alliages;
- 7.500 t pour les pastilles destinées à la fabrication des piles;
- 3.500 t de sulfate de zinc;
- 3.000 t de lithopone;
- 700 t de poudre de zinc pour piles;
- 4.000 t de ciments.

Le rendement en zinc, qui était de 94,5% avec le cubilot, doit atteindre bientôt 96,5% grâce au procédé goethite.

Le cadmium est obtenu par voie thermique à une pureté de 99,999% Cd avec un rendement de l'ordre de 85%.

L'acide sulfurique qui varie de 92 à 98% est obtenu par simple catalyse avec un rendement de 98,5%.

6.4.3 GRILLAGE DES BLENDES

Le grillage est réalisé en lit fluidisé dans un four "V.M. Lurgi" de 41 m² de surface de grille et capable de 240 t/jour. Ce four ne produit que le tiers des besoins de l'usine de Viviez le reste venant de l'usine de Calais.

La répartition du grillé entre la surverse et les poussières est la suivante :

surverse	: 25%
poussières des chaudières	: 50%
poussières des cyclônes	: 24%
poussières de l'électrofiltre sec	: 1%

L'ensemble de la surverse et des poussières recueillies sèches est transporté pneumatiquement et mélangé au grillé venant de Calais.

L'acide sulfurique est produit par simple catalyse, il subsiste donc une certaine proportion de SO₂ à la sortie. Mais l'usine de Viviez a mis au point et breveté un système original de captation dans un absorbeur à la chaux. Le rendement propre de cet absorbeur est de 90% et il a l'avantage sur la double catalyse de capter SO₂ même après un arrêt fortuit du four.

La chaux utilisée (4 à 5 t/j) pour traiter les gaz de queue donne une pulpe de sulfite et de sulfate de calcium à pH 10-11 et cette pulpe est réutilisée à la neutralisation des "petites eaux" de l'électrofiltre humide.

Le système sera décrit en détail au chapitre 10.

Le mercure et le sélénium sont filtrés avant la neutralisation des eaux de lavage et sont stockés en fûts.

Le fluor est piégé dans une tour à empilages de silice puis les eaux sont neutralisées, en partie avec la pulpe de l'absorbeur et en partie avec de la chaux fraîche.

Le gypse obtenu est décanté puis déversé dans des bassins d'épar

dage; on en produit environ 2500 t/an.

Les eaux décantées sont rejetées à la rivière à pH 8-9; les normes imposées sont aisément respectées : 5 mg/l Zn, 1 mg/l Pb, 1 mg/l Cd et 0,1 mg/l Hg.

3.4.4 LIXIVIATION

Le grillé contient 58-59% Zn, 0,1 à 0,15% S sulfure et 2 à 2,5% S sulfate. Il est envoyé à la lixiviation qui comporte :

- la lixiviation neutre où 7,5% du zinc sont solubilisés;
- deux étapes de lixiviation acide où 12% du zinc sont lixiviés.

Le retraitement des résidus se fait, soit au cubilot, soit par le procédé goethite où 8-9% du zinc sont à nouveau mis en solution. On s'efforce de procéder par campagnes et de réserver au procédé goethite les concentrés les moins riches en fer.

Actuellement, on traite 4.000 T/mois de résidus au cubilot dont 2.500 t reprises au crassier et 3.000 t/mois par le procédé goethite.

4.5 CIRCUIT DU CUBILOT

Les résidus sont mélangés à du brai, du coke et du goudron et agglomérés en boulets.

Les produits du cubilot sont les gaz, les oxydes, la matte et la scorie.

Les gaz contenant 15-16% CO sont brûlés avec les oxydes et on utilise la vapeur de la chaudière comme fluide chauffant pour la purification et la lixiviation à chaud plutôt que pour produire du courant électrique.

Les oxydes, environ 12.000 t/an, contiennent 50% Zn et 15-20% Pb.

Le résidu de déplombage à 45% Pb est actuellement vendu car l'ancienne fabrication de sulfochromate de plomb présentait trop de risques de saturnisme.

Les oxydes de zinc sont lixiviés dans un circuit séparé; on n'en sépare plus le germanium actuellement.

La matte, environ 9.000 t/an, contient 9-10% Cu, 2 kg/t Ag et 4-5% Zn; elle est vendue après concassage.

La scorie, environ 20.000 t/an, est granulée et vendue en partie pour le grenailage et le sablage; elle contient encore 4-5% Zn.

6.4.6 CIRCUIT DU PROCEDE GOETHITE

Après la période transitoire actuelle, on traitera par cette voie 180.000 t/an de concentrés, en déroutant vers le circuit goethite 15.000 t/an de cru et 45.000 t/an de grillé pour provoquer les réactions.

A Viviez, les attaques réductrice et sulfurique sont simultanées si bien que tout le soufre passe avec le plomb.

On produira ainsi 20-21.000 t/an de résidu plombeux à 15-16% Pb, 1 kg/t Ag, 1 à 2% Zn soluble et 2 à 3% Zn insoluble.

En mars 1978, on inaugura un circuit de flottation pour récupérer l'argent (avec le soufre) et, par après, on étudiera la flottation du plomb. En attendant, le résidu est stocké dans un bassin en béton. On produira également 35 à 40.000 t/an de goethite à 40-45% Fe, 1,5-2% Zn soluble et 6-7% Zn insoluble. Cette importante perte de zinc provient des ferrites de la partie du grillé qui est déroutée au circuit goethite.

Le résidu de goethite est pompé dans une petite vallée à 3 km de l'usine, où on a prévu des barrages successifs pour créer une zone d'épandage.

6.4.7 PURIFICATION DE LA SOLUTION

La purification comporte trois étapes où on précipite successivement :

- a) la majeure partie du cuivre dont le cément est décanté, puis envoyé au cubilot où le cuivre est valorisé dans la matte;
- b) la majeure partie du cadmium et du cobalt à 80°C durant 1/2 heure;
- c) le reste du cuivre, du cadmium et le nickel à froid durant 3/4 heure.

Les céments b et c sont réunis et on dissout le zinc puis le cadmium. La liqueur cadmifère, assez dense, est purifiée à la chaux et au permanganate puis le cadmium est cémenté par du zinc. Ce dernier cément est distillé puis fondu sous bain de soude pour donner Cd pur. Le résidu de dissolution est envoyé au cubilot.

6.4.8 ELECTROLYSE

L'électrolyse est encore de conception ancienne : pelage manuel et cathodes d'environ 1 m².

La section comporte 850 cellules à 27 cathodes d'aluminium et 28 anodes en plomb argentifère.

Les cellules sont branchées en série pour constituer 5 batteries dont chacune est alimentée par un redresseur au silicium pouvant débiter 14.000 A sous 1100 V à partir d'un réseau de 220.000 V. Le cycle est de 48 heures. Le refroidissement est toujours réalisé par des serpentins d'eau.

Le nettoyage des anodes permet de récupérer MnO₂. Mais cet oxydant est actuellement produit en excès et l'usine est contrainte de le stocker.

Les effluents résultant du lavage des anodes et du brossage des cathodes sont neutralisés avec 500-600 t/an de CaO. On obtient ainsi entre 1200 et 1500 t/an d'un résidu gypseux assez riche en zinc (15-20%).

Un projet est en cours pour remettre en solution 85% de ce zinc et en attendant le résidu est gardé en stock.

Les cathodes sont refondues dans des fours à induction pour donner les lingots de zinc fin de 25 kg.

6.4.9 CRASSIER DE VIVIEZ

Il subsiste à Viviez une partie de l'ancien crassier provenant des résidus de creusets. Il contient du carbone, 4-5% Zn et 1-2% Pb. On a vu qu'il constitue une partie de la charge du cubilot. Par ailleurs, l'usine a pu en vendre une partie pour la construction de routes si bien qu'après avoir atteint un million de tonnes, il n'en subsiste plus actuellement que la moitié.

Des essais de concentrations gravimétriques, magnétiques et par flottation ont donné des résultats décevants.

6.5 BIBLIOGRAPHIE

BONNEMAISON, J., *et al.*, (1970)

Imperial Smelting furnace of Penarroya, Noyelles-Godault, France, AIME WORLD SYMPOSIUM ON MINING AND METALLURGY OF LEAD AND ZINC, vol. II, Extractive Metallurgy, chap. 22, p. 619-648.

COMPAGNIE ROYALE ASTURIENNE DES MINES, *Auby, 48 pages.*

ICHE, J., *et Al.*, (1976)

La métallurgie thermique du zinc - Le procédé Imperial Smelting, ATB METALLURGIE, vol. 16, n° 3, p. 141-147.

CHAPITRE 7

GRANDE-BRETAGNE

7.1 USINE A ZINC ET PLOMB D'AVONMOUTH, COMMONWEALTH SMELTING Co

7.1.1 *IMPLANTATION*

Le complexe I.S.F. n° 4 est situé à Avonmouth, à l'embouchure de l'Avon et de la Severn, non loin de Bristol. Ce fût le berceau de l'industrie du zinc au 19ème siècle.

A cette époque, le zinc était produit dans des fours à creusets horizontaux. Par la suite, l'usine adopta les creusets verticaux New-Jersey avant de mettre en oeuvre, en 1968, le four à zinc et à plomb I.S. breveté par la Société.

Ce four a une capacité de 100.000 t de zinc par an, 40.000 t de plomb et 300 t de cadmium. Le site se trouve à 1,5 km du port susceptible de recevoir des minéraliers de 25.000 t, qui sont déchargés au rythme de 1000 t/heure.

Les principales sections de l'usine sont :

- l'entrepot des matières premières
- l'agglomération
- la section de production d'acide sulfurique
- le four I.S.
- la raffinerie de zinc
- le traitement des effluents
- la section de production de cadmium.

7.1.2 ENTREPOT

Le minerai est acheminé depuis le port de débarquement par un convoyeur à courroie dont la vitesse est de 138m/min et la largeur 1,06 m. Il est pesé et échantillonné automatiquement avant d'être stocké dans un entrepôt couvert d'une capacité de 48.000 t, divisé en 16 stalles de 3.000 t. La pesée automatique se fait dans deux trémies de 10 t fonctionnant alternativement et déchargeant automatiquement le minerai quand le poids atteint 10 tonnes. A la base de l'appareillage, un premier échantillon représentant environ 1% de la matière est prélevé automatiquement. Puis des échantillonneuses partagent le premier échantillon en lots représentant 0,01% de la matière.

A partir de l'aire de stockage, des baquets de 2,5 m³ déversent le minerai sur des convoyeurs qui l'alimentent d'abord des deux broyeurs à marteaux classiques et l'amènent ensuite aux mélangeurs précédant l'agglomération.

7.1.3 AGGLOMERATION

A l'entrée de l'agglomération, il y a 16 trémies de 75 m³ : 2 pour l'aggloméré de retour (180 t chacune) et 14 pour le minerai (100 t chacune). Le mélange du minerai, du retour d'agglomération qui peut être cinq fois plus important, des résidus recyclés, parfois du calcaire, doit être dosé avec le plus grand soin pour maintenir les teneurs en soufre, en zinc et en plomb constantes et pour assurer une bonne résistance mécanique à l'aggloméré.

En-dessous de chaque trémie, des extracteurs, des alimenteurs et des courroies réceptrices à vitesse variable prélèvent les quantités de matières voulues. L'ensemble est commandé par ordinateur pour réaliser en permanence le mélange optimum.

Deux collecteurs amènent alors la matière dans le premier mélangeur, d'une capacité pouvant atteindre 240 t/h.

Le premier mélangeur est un tambour rotatif de 6 m de long x 2,5 m de diamètre, tournant à 20 tours/min. La plus grosse quantité d'eau d'humidification (contrôlée à l'ordinateur) est introduite dans ce mélangeur.

La matière est déchargée sur un élévateur qui alimente un second mélangeur de conditionnement situé près du Dwight-Lloyd.

Ce second tambour, de mêmes dimensions que le premier, tourne à 8 tours/min; le temps de rétention de la matière est 2 min et l'humidité y est ajustée.

L'alimentation de la bande Dwight-Lloyd est réalisée par des convoyeurs métalliques qui disposent une couche homogène de 305 mm d'épaisseur.

La teneur en soufre du mélange est maintenue à 6,5%, les retours d'agglomération ayant encore une teneur de l'ordre de 2,5 à 3%.

Le foyer de mise à feu est jaqueté et comporte 5 brûleurs qui consomment 25 kg de fuel par tonne de soufre éliminé. La bande d'agglomération a 53,75 m de long sur 3 m de large, elle est à vent ascendant avec une surface d'aspiration de 132 m². La vitesse d'avancement est de 1,7 m/min, assurée par un moteur de 75 H.P. Etant à vent ascendant, elle est entièrement enfermée dans une hotte; la boîte à vent d'allumage a 2 m de long, les 11 autres boîtes à vent ont 4 m de long, les deux dernières donnant un gaz pauvre qui est recyclé.

Les qualités physiques de l'aggloméré, qui doit être alimenté dans un four à cuve, pourraient être améliorées par une ajoute de sable, mais cette ajoute est rigoureusement limitée pour éviter une formation excessive de scorie au four. Par contre, la formation de silicate de plomb est souhaitable pour obtenir une bonne résistance mécanique.

L'aggloméré tombe sur un concasseur à dents espacées de 260 mm, et tournant à 3 t/min, puis dans un concasseur à cylindres Wedag dont les cylindres de 1500 mm sont espacés de 80-90 mm et tournent à 80 t/min.

La matière est ensuite convoyée sur un crible à deux ponts de 100 et 20 mm, de 1,5 m de large et 6 m de long. Le refus des deux ponts peut être soit alimenté au four, soit recyclé à l'agglomération après broyage.

Le -20 mm est broyé dans un broyeur à cylindres Wedag de 750 mm x 1250 mm de diamètre, puis alimenté dans un tambour de refroidissement où on lui adjoint les boues de lavage des gaz, les "poudres bleues" du four I.S., les écumes et les poussières. On y ajoute de l'eau et on complète le broyage jusqu'à -6 mm dans 2 petits broyeurs à cylindres Wedag. Enfin, il est recyclé à l'agglomération.

Le +20 mm qui est encore à une température de l'ordre de 400° a la composition suivante :

Zn	Pb	S	Cu	Cd	FeO	SiO ₂	CaO	As	Ag
42	20	0,8	0,9	0,15	8	3	4,8	0,25	200 g/t

L'ensemble de l'installation est soigneusement ventilé : les poussières sont aspirées et on utilise des humidificateurs et des dépoussiéreurs Venturi et Doyle. Les eaux de lavage sont décantées : les eaux sont recyclées et les boues sont mélangées aux autres boues qui seront étudiées au lavage des effluents.

Une chambre de contrôle munie d'un ordinateur digital commande à la fois les sections d'agglomération et d'acide sulfurique et le four.

7.1.4 SECTION DE L'ACIDE SULFURIQUE

Les gaz sortant de l'agglomération, au débit de 100.000 Nm³/h environ, contiennent 6,5% SO₂ et sont à 350°; ils sont amenés par une conduite en acier inoxydable à la tour d'humidification de 6 m de diamètre et 8,2 m de haut, puis dans trois laveurs Venturi en parallèle avec des séparateurs cyclônes. De 35 g/m³ la teneur en poussières tombe ainsi à 1 g/m³ dans les gaz; ils sont riches en plomb et sont décantées.

Les gaz sont ensuite refroidis à 45° dans des tours de refroidissement, avec 900 m³/j d'eau douce pour réduire les concentrations en sulfite de Pb et en fluor. Ils sont ensuite séchés par de l'acide et réchauffés dans des échangeurs de chaleur avant d'être introduit dans l'installation de contact à 4 lits de catalyseur au vanadium opérant entre 430 et 560°. La production d'acide sulfurique à 96% atteint 600 t/j; le rendement dépasse 98%. Cet acide est stocké dans des réservoirs de 4.000 t; il est partiellement vendu et partiellement utilisé dans la section de fabrication d'acide phosphorique.

7.1.5 FOUR IMPERIAL SMELTING

Le schéma opératoire du four est donné à la figure 35. La charge comporte l'aggloméré de +20 mm chaud, du coke -90+40 mm préchauffé et un peu de chaux vive.

Le coke est préchauffé à 800° dans un four vertical réfractaire utilisant les gaz à faible valeur calorifique du four I.S.

La charge est déversée au sommet du four I.S. qui comporte une double cloche pour éviter les rentrées d'air. La chambre de contrôle commande les opérations.

Le four I.S. n° 4 a une surface transversale de 27,1 m². La section est rectangulaire et la base du four est refroidie par une structure soudée parcourue par un film d'eau et non des jaquettes d'eau comme c'était le cas pour les premiers fours I.S. Le four comporte deux condenseurs à brouillard de plomb de 5,5 m de large et comportant chacun 8 rotors.

L'air est préchauffé à 850° dans 2 Cowpers; sa pression atteint 6.350 mm d'eau; son débit est de 47.000 Nm³/h. Les Cowpers, préchauffés avec le gaz du four, fonctionnent alternativement avec le gaz et avec l'air à réchauffer, l'inversion ayant lieu toutes les 50 minutes.

Le four comporte 18 tuyères refroidies à l'eau : 9 sur chaque côté le plus long de la section rectangulaire.

Au-dessus des tuyères, on relève des températures de 1300° dans la charge et de 1750° dans les gaz.

La scorie et le bullion contenant Pb, Cu, Ag et Au sont coulés dans un avant-creuset en blocs de cuivre refroidis à l'eau. La scorie s'écoule du sommet de l'avant-creuset et est granulée à l'eau.

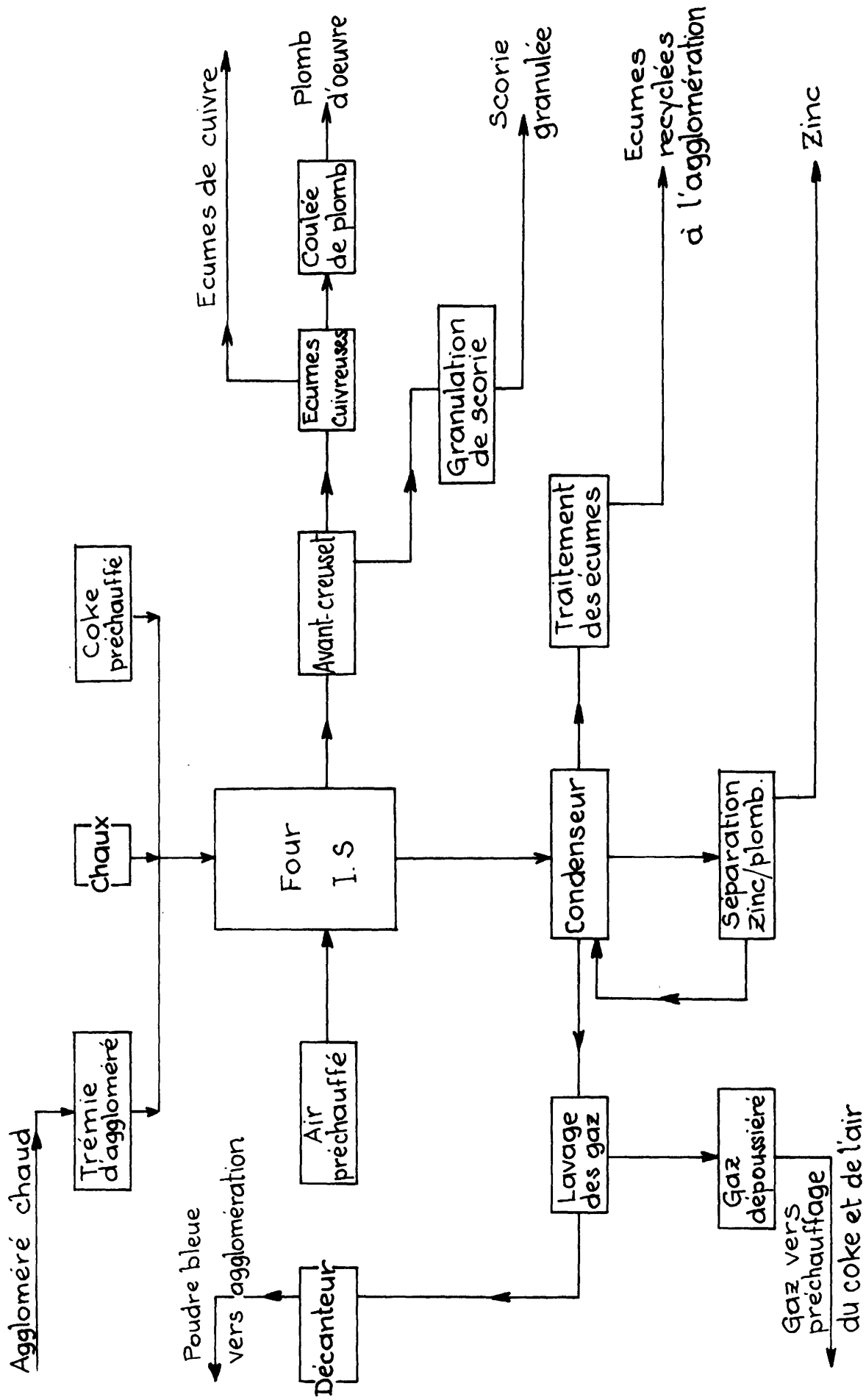


Fig.35 Rhéogramme de l'usine d'Avonmouth

Une composition typique pourrait être :

Zn	Pb	Fe	SiO ₂	CaO	Cu	S	Al ₂ O ₃	MgO
7	0,6-1,5	30-42	16	24	0,3-0,6	2,5	5	1,3

Le bullion est coulé en lingotières de 10 t et est dirigé, en partie, vers le décuivrage utilisant 4 cuves de 60 t. Il y est refroidi à 400° et les écumes sont extraites mécaniquement après ajout de sciure pour former des écumes sèches et fines à \pm 22% Cu et 58% Pb.

Le plomb est ensuite coulé en moules de 1 t; il est raffiné dans d'autres usines.

Le S contenu dans la charge du four n'est pas recueilli dans une phase spéciale (matte) mais est mélangé avec la scorie.

En fait, si on le souhaitait, on pourrait recueillir ce qu'on appelle une "troisième phase", un genre de speiss contenant notamment As, Cu, Pb et S. Cette phase dont la production annuelle serait de 500 à 1000 t/an n'est pas recueillie séparément mais accompagne la scorie.

La répartition des principaux métaux entre les phases est présentée au tableau 3.

Au sommet du four, les gaz contenant la vapeur de zinc sont maintenus à haute température (1000°) par injection d'air préchauffé qui brûle une partie du CO. Les risques de réoxydation par CO₂ sont ainsi fortement diminués.

Le condenseur à brouillard de plomb est la clé de l'opération au four I.S. La vapeur de zinc est refroidie et absorbée dans un brouillard de fines gouttelettes de plomb produites par les rotors verticaux plongeant dans le bain. Cette opération est réalisée à 560° où 4,3% du zinc sont solubles dans le plomb, mais où, en fait, l'absorption est limitée à 2,5%. Puis le bain de plomb sort du condenseur et est refroidi à 450° dans des conduites refroidies à l'eau. A cette température, la solubilité du zinc tombe à 2,25% et une phase de zinc liquide à

1,3% Pb se sépare du plomb dans un grand bac de séparation et de liquation. Le plomb est ensuite recyclé. Cela signifie qu'il faut 400 t de plomb pour produire une tonne de zinc et que la circulation journalière du plomb est de 130.000 t.

Des écumes oxydées se forment dans le condenseur le long du circuit du bain de plomb; on y injecte du chlorure ammonique pour enlever l'arsenic et limiter la perte en zinc. Ces écumes sont extraites mécaniquement et recyclées à l'agglomération. Les gaz sortant des condenseurs sont lavés dans une tour de lavage où on précipite la "poudre bleue" (\pm 90 t/j) riche en zinc qui est également recyclée. Les gaz contiennent alors \pm 18% CO et 14% CO₂ et sont utilisés au préchauffage de l'air et du coke.

L'installation comporte, à côté du four et du système de condensation, la soufflante d'air préchauffé, les Cowpers, le circuit d'eau de refroidissement du four, des tuyères et des conduites du bain de plomb, les compresseurs d'air, les systèmes de manutention des écumes et de la poudre bleue, la chambre de contrôle et le système de ventilation de l'ensemble de la section.

On trouvera ci-dessous les récupérations des métaux obtenues en 1977:

Zn	92-93%
Pb (bullion et écumes cuivreuses)	92-94%
Cu (bullion et écumes cuivreuses)	75%
Ag (bullion et écumes cuivreuses)	92-94%

Il faut 1,15 t de carbone par tonne de zinc produit.

7.1.6 RAFFINAGE DU ZINC

Le zinc produit au four est d'abord coulé en lingotières qui se

TABEAU 3 - REPARTITION DES METAUX ENTRE PHASES

	<u>Cd</u>	<u>As</u>	<u>Sb</u>	<u>Bi</u>	<u>Sn</u>	<u>Ge</u>	<u>Cu</u>	<u>Ag</u>
Poussières	80	7	-	-	-	-	-	-
Zinc	12	0,2	2	5	20	28	-	-
Plomb d'oeuvre	-	23	92	94	40	9	70	95
Scorie	-	50	6	1	40	63	30	5
Ecumes	8	20	-	-	-	-	-	-
Teneur de l' aggloméré %	0,04	0,23	0,05	0,002	0,65	0,001	1,72	4 oz/t

vidées sur des moules refroidis à l'eau, donnant des blocs de 1,7 t de zinc.

Une partie de ce zinc qui est de qualité G.O.B. est coulée en lingots de 25 kg et vendue directement telle quelle.

Une autre partie est raffinée en colonnes de distillation type New-Jersey - Overpelt fabriquées par Méchim.

Le système comporte 6 colonnes à plomb et 3 colonnes à cadmium.

Les colonnes comportent 60 plateaux en carbure de silicium et sont chauffées au gaz naturel.

Les blocs de zinc sont fondus dans un petit four à réverbère de 3x4,5 m à 550-570° C et les vapeurs de zinc alimentent la première colonne à plomb. Le condensat des deux premières colonnes est liquaté pour enlever le plomb, le fer, l'arsenic et l'antimoine et donner un zinc G.O.B. à 98,5%.

Les autres colonnes donnent un zinc pur à 99,995% qui est coulé en lingots de 25 kg et un mélange à 7-15% Cd qui est traité à la section cadmium. On obtient aussi un "Hartzink" à 1% As qui est recyclé au grillage.

7.1.7 SECTION DU CADMIUM

Le mélange Zn-Cd venant du raffinage est retraité dans une petite colonne qui donne au condenseur un métal à 98% Cd et 2% Zn. Cet alliage est traité à l'hydroxyde de sodium et au nitrate de sodium. On obtient ainsi le cadmium à 99,95; la capacité est de 300 t/an.

La scorie sodique est enlevée et retraitée avec H_2SO_4 et le sulfure de cadmium est précipité avec le zinc.

Mais une autre partie du cadmium se trouve dans les poussières d'agglomération. Ces poussières sont traitées avec de l'acide

dilué venant des laveurs des gaz et filtrées sur sable. La solution est traitée dans des colonnes à résines d'Amberlite où Pb, Zn et Cd sont échangés avec le sodium. On précipite ensuite Cd par le carbonate de sodium. Le carbonate de cadmium est solubilisé dans l'acide sulfurique et la solution qui contient 75-100 g/l Cd est cémentée par le zinc. L'excès de zinc est extrait à la soude caustique et le cadmium est raffiné par distillation dans une "baby column".

7.1.8 *TRAITEMENT DES BOUES ET DES EFFLUENTS*

Les boues sont recyclées au tambour de refroidissement précédant l'agglomération :

Ces boues comportent :

- les boues de la section d'acide sulfurique : \pm 80 t/j
- la "poudre bleue" du four I.S. : \pm 90 t/j
- les boues des systèmes de ventilation = \pm 60 t/j

Toutes ces boues ont été décantées et les gâteaux sont à \pm 33% d'eau.

Les surverses des décanteurs sont neutralisés au lait de chaux et le gypse obtenu est recyclé à l'agglomération.

7.1.9 *ENVIRONNEMENT*

La scorie granulée du four I.S. (70.000 t/an) sera partiellement utilisée pour le sablage et le reste est mis au terril.

Les eaux de refroidissement sont recyclées à l'exception d'une saignée qui va au traitement des effluents avant d'être déversée

dans la rivière Severn.

Jusqu'en 1972, quelques accidents de saturnisme ont atteint les ouvriers chargés de décroquer la bande D.L. et ceux qui étaient préposés au transport des poussières d'agglomération. Depuis lors, de nouvelles mesures de protection et d'hygiène ont considérablement diminué les risques d'accident.

7.2 RAFFINERIE DE PLOMB DE NORTHFLEET, BRITANNIA LEAD C°

7.2.1 INTRODUCTION

Cette raffinerie de plomb est une filiale de Mount Isa Mines Ltd, Queensland, Australie. Elle est située au bord de la Tamise, à 32 km à l'est de Londres.

La capacité de traitement est de 140.000 t/an de plomb d'oeuvre. Ce plomb d'oeuvre est importé d'Australie et sa composition reste remarquablement constante : 0,27% Sb, 0,01% Cu, 0,0015% Bi, 0,01% As et 2750 g/t Ag.

La faible teneur en Bi rend le débismuthage inutile et les teneurs relativement faibles en As et Sb permettent d'utiliser des méthodes simples à la dulcification.

7.2.2 RAFFINAGE DU PLOMB D'OEUVRE

Le schéma du raffinage est donné à la figure 36.

Le flux de plomb liquide suit la séquence : cuve de préfusion - four de dulcification - cuves de désargentation - cuves de dézinguage sous vide - cuve de raffinage final - cuve de moulage et machine à couler.

Toutes les cuves ont des capacités de 215 à 245 t de plomb; elles sont hémisphériques et construites en acier soudé. Elles sont chauffées au fuel et les températures dans les bains sont mesurées avec des thermocouples d'immersion.

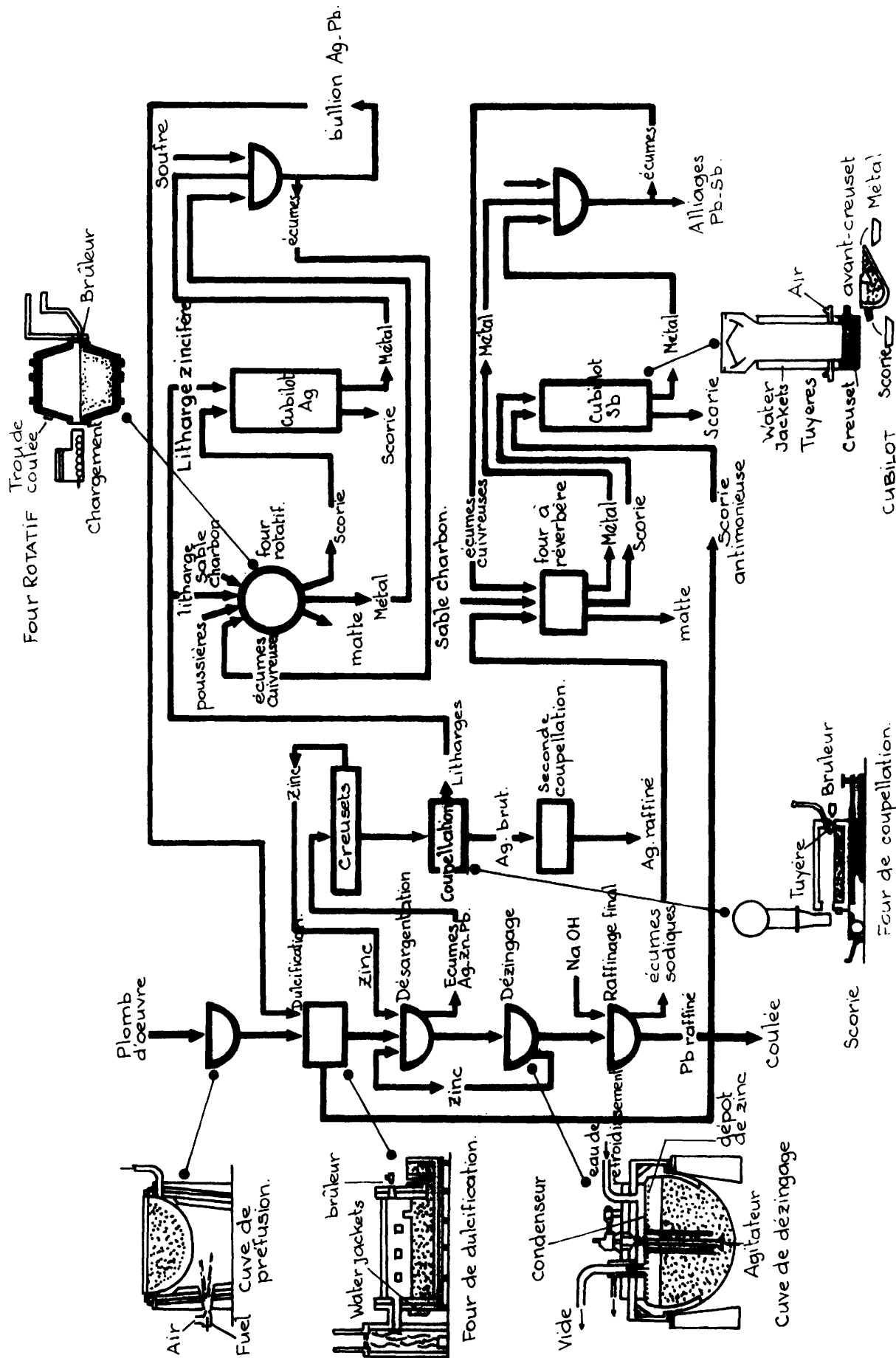


Fig. 36 Schéma du raffinage du plomb d'œuvre à Britannia Lead

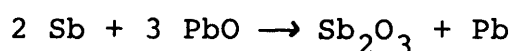
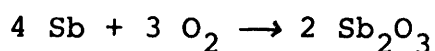
7.2.3 PREFUSION

Le four de préfusion est similaire aux autres cuves : son rebord repose sur l'anneau de support en fonte qui est construit sur le mur du four. Le revêtement en réfractaire est entouré de briques isolantes et d'une enveloppe de béton armé. Le fuel et l'air sont injectés par des brûleurs à basse pression et la combustion a lieu en dessous de la cuve; les gaz de combustion sortent par un carneau qui traverse le mur près de son sommet.

Quand on commence la fusion, on fond progressivement des "slabs" de plomb de 2 t jusqu'à ce que la cuve soit pleine. La température est ajustée à 400-425° et le bain est agité par un agitateur amovible. Les écumes oxydées sont enlevées manuellement et tenues en réserve pour être chargées au four de dulcification. Le plomb fondu est ensuite pompé dans ce four.

7.2.4 DULCIFICATION

La dulcification est réalisée dans un four à réverbère rectangulaire, muni de jaquettes d'eau, d'une capacité de 360 t. Le revêtement au-dessus du niveau de la scorie est en réfractaires riches en alumine et, en dessous de ce niveau, en briques de bonne qualité. Un réservoir extérieur permet de transférer le plomb au moyen d'une pompe centrifuge, vers le stade suivant du raffinage, pour parachever la dulcification. L'arsenic et l'antimoine s'oxydent avant le plomb et passent dans la scorie. La litharge formée réagit également avec l'antimoine et deux réactions interviennent :



Il est inévitable que du plomb passe dans la scorie mais un contrôle sévère permet d'obtenir une scorie à \pm 55% Pb et \pm 25% Sb tandis que la teneur en Sb du plomb d'oeuvre tombe de 0,27 à 0,01-0,02%.

Quand le four a été chargé de plomb fondu venant de la pré-fusion, on injecte de l'air pour promouvoir l'oxydation. Les écumes de l'opération précédente aident aussi l'oxydation et on chauffe jusqu'à 620°, température à laquelle on juge que tout l'antimoine a été oxydé. L'injection d'air est discontinue, et quand la scorie est devenue bien fluide, on ajoute du poussier de charbon pour diminuer le rapport Sb/Pb.

En fin d'opération, on coule la scorie antimonieuse qui sera traitée ultérieurement pour récupérer Sb et on maintient le soufflage pour oxyder les dernières traces d'antimoine. On pompe alors le plomb, tandis que la dernière scorie formée, qui est riche en plomb, est maintenue dans le four pour amorcer l'oxydation de la charge suivante.

7.2.5 DESARGENTATION

L'usine applique le procédé Parkes : ajout de zinc pour former "du triple alliage" dû à la faible solubilité (0,6%) du zinc dans le plomb aux températures de travail.

L'usine opère à contre-courant par recirculation des écumes intermétalliques pauvres, ce qui permet d'améliorer leur teneur en argent, d'augmenter la quantité de plomb traitée par charge et de donner un plomb résiduel à très basse teneur en Ag.

Cette teneur tombe de 0,28% à 0,0003% Ag au cours de l'opération et les écumes finales ont approximativement 11,5% Ag, 33% Zn et 55% Pb. Le bain est agité et la température portée à 470°.

Des écumes semi-liquides entraînant du plomb liquide se forment en surface et sont enlevées manuellement vers des presses pneu-

matiques préchauffées d'où l'on oblige une grosse partie de plomb entraîné à réincorporer la cuve par compression. Les presses sont progressivement remplies et les écumes sont enlevées par des écumoirs et déposées dans des "skips" jusqu'à enlèvement complet de l'alliage riche en argent. Après cette opération, on ajoute le zinc nécessaire à une désargentation totale. Après agitation et refroidissement, on forme des écumes pauvres qui sont écumées en blocs de 2 t que l'on tient en réserve pour refroidir la charge suivante.

La teneur en argent diminue avec la température et la production d'écumes augmente. Quand on atteint le point de solidification, la désargentation est terminée : on enlève les dernières écumes et on pompe le plomb dans la cuve de dézingage. Ce plomb à 330° a alors une teneur de 0,0003% Ag.

7.2.6 DEZINGAGE SOUS VIDE

Pour enlever le zinc qui s'est dissous dans le plomb lors de la désargentation, on utilise une chambre à vide surmontée d'une cloche, en acier soudé, sur laquelle se trouve une jaquette d'eau servant de condenseur. L'unité est équipée d'un agitateur et le vide est maintenu par une pompe rotative.

A 595°, la tension de vapeur de zinc est beaucoup plus élevée que celle du plomb et on en enlève plus de 90% par distillation: ce zinc se condense en dépôt cristallin sur le couvercle refroidi à l'eau. On le recycle à la désargentation. En pratique, l'appareil est abaissé sur le bord de la cuve remplie de plomb, on injecte l'eau dans le condenseur, on règle la température du bain à 580° et on fait le vide.

Le vide atteint 0,1 mm Hg. On fait alors tourner l'agitateur et le dézingage commence. Avec le vide, le niveau de métal

dans la chambre monte à environ 30 cm du fond du condenseur; le niveau baisse à l'extérieur de la cloche et la différence des niveaux atteint 90 cm.

On fait alors monter la température à 595° et on réduit la pression à 0,05 mm Hg. On maintient ces conditions durant 4 heures après quoi un échantillon du bain est examiné par spectrographie. On détermine ainsi la durée exacte nécessaire à l'opération. La teneur en zinc tombe depuis la teneur eutectique de 0,55% jusqu'à 0,035% après 5 heures.

On arrête alors l'agitation, on introduit de l'air dans la chambre, on coupe l'eau et la pompe à vide et le couvercle de dézingage de 23 t est élevé de dessus la cuve. On enlève le zinc déposé et on pompe le plomb dans la cuve du raffinage final. Le zinc est recyclé à la désargentation.

7.2.7 RAFFINAGE FINAL

Après dézingage, les impuretés résiduelles dans le plomb sont à un niveau très faible : 0,01% Sb et 0,02% Zn. Pour en diminuer encore les teneurs, on forme une écume de zincate et d'antimoniate de soude en ajoutant de la soude caustique et en agitant le bain à la température de 455°-490°. On voit aisément le point final de cette opération car l'examen d'une barre coulée révèle une structure macrocristalline caractéristique. Cependant des échantillons sont quand même soumis à la spectrographie ou à d'autres essais pour confirmer la pureté conforme aux standards du plomb raffiné.

7.2.8 COULEE

On place une pompe dans la dernière cuve et, par une tuyauterie chauffée au gaz, on amène le plomb dans le réservoir de la machine à couler.

La pompe fonctionne en continu et le débit de plomb dans le réservoir est maintenu à un niveau constant par un opérateur.

Les moules forment une chaîne sans fin et la coulée est synchronisée avec le mouvement des moules : on écrème les écumes superficielles sur les lingots. Puis les lingots sont refroidis à l'eau, démoulés et empilés.

L'usine dispose de deux machines à couler, ce qui lui donne la capacité et la souplesse nécessaires.

Le plomb ainsi obtenu est de très haute qualité :

Pb	>	99,9973	Cu	0,0003
Sb	<	0,0001	Fe	0,0001
Bi		0,0018	Ag	0,0003
Cd	<	0,0001	As, Sn et Zn	traces non dosables

7.2.9 RECUPERATION DE L'ARGENT

L'argent du triple alliage est récupéré en deux phases : distillation du zinc au four à creusets et coupellation du plomb.

L'usine est équipée de 8 fours Faber du Faur. Les creusets peuvent être inclinés hydrauliquement et ils sont placés dans une chambre calorifugée avec des briques réfractaires. L'arche du four épouse la forme du creuset qui est normalement incliné à 30°. Les creusets sont en graphite de Madagascar lié avec une

argile spéciale, les condenseurs sont en fonte et peuvent être balancés quand on penche le creuset pour le vidanger.

Le zinc est distillé, puis condensé liquide dans le condenseur. Le four est chauffé au fuel à 1260-1320°. La charge du creuset est de 600 kg et le cycle dure 8 heures.

Après distillation du zinc, le résidu d'alliage Pb-Ag est coulé en barres : il contient environ 17,4% Ag - 79% Pb - 2,5% Zn et 0,8% Cu.

Le four de coupellation est un bac rectangulaire peu profond chauffé au fuel qui permet l'oxydation de la charge fondue sur une grande surface.

Le four est en acier protégé par des briques de magnésie jusqu'à la ligne de scorie. Deux tuyères injectent l'air à l'arrière du four et le four peut basculer grâce à un mécanisme commandé à l'électricité.

Le plomb s'oxyde en litharge qui est coulée sous forme de scorie liquide retraits au four rotatif ou au cubilot, l'argent est oxydé moins rapidement et reste dans le four.

On charge d'abord 10 t d'alliage, on les fond et le zinc s'oxyde très vite et forme des écumes qu'on enlève. Quand le bain est clarifié, on commence le soufflage et on forme de la litharge qui est encore zincifère et qui sera traitée au cubilot.

On répète ces opérations jusqu'à avoir une charge de 40 t et on coule en continu la litharge (sans zinc) qui se forme et qui sera traitée au four rotatif. Après enlèvement de la litharge, l'argent contient encore 0,2% Cu. Pour ramener la teneur en Cu à < 0,05% on ajoute un peu de plomb qui s'oxyde simultanément avec le cuivre et on ajoute du polyphosphate pour enlever le reste du plomb.

L'argent est alors coulé en "slabs" de 225 kg : il n'est pas encore assez pur et est raffiné dans un second four de coupellation avec du polyphosphate et d'autres fondants. Il est ensuite coulé en barres de 30 kg ; il titre :

Ag	99,92%	Bi	0,0001%
Cu	0,035%	Au	0,0009%
Pb	0,015%	Fe	0,0003%

7.2.10 TRAITEMENTS DES SOUS-PRODUITS

Pour le traitement des sous-produits riches en Ag, à savoir les litharges de coupellation, les poussières et les écumes de décuivrage, l'usine utilise un four rotatif en acier de \varnothing 3,60 m sur 2,5 m de longueur, blindé avec des briques riches en alumine. On y charge 10 t de matière, des fines de charbon et du sable et on chauffe à 1100°. Le plomb est réduit et il se forme également une matte cuivreuse qui est vendue et une scorie qui est retraitée au cubilot.

En fin d'opération, on coule séparément les trois phases en pratiquant à la lance à oxygène un trou de coulée et en inclinant progressivement le four.

Les sous-produits pauvres en argent comprennent les déchets de batteries, les écumes sodiques et les écumes du raffinage final. Ils sont fondus dans un four à réverbère rectangulaire chauffé par deux brûleurs au fuel. On incorpore des fines de charbon et du sable pour réduire le plomb et former des scories antimonieuses.

L'usine dispose également de 2 cubilots susceptibles de traiter aussi bien les sous-produits argentifères et antimonieux. Ils sont équipés de jaquettes d'eau et de 12 tuyères.

Les matières qu'on y traite sont la litharge zincifère et la scorie du four rotatif d'une part, la scorie de dulcification et la scorie du four à réverbère d'autre part. On y ajoute la scorie de retour, du coke, des déchets de fer, du sable et de la chaux.

Le plomb, l'antimoine et l'argent sont réduits; les autres éléments sont scorifiés. La scorie et la phase métallique sont coulées périodiquement dans un avant-creuset d'où l'on coule des lingots métalliques tandis que la scorie à moins de 5% de métaux est rejetée.

Les phases métalliques riches en argent du four rotatif et du cubilot sont décuivrées au soufre dans une cuve, puis le plomb est recyclé à la dulcification.

Les sous-produits pauvres en argent qui peuvent provenir du four à réverbère, où le métal est pauvre en Sb, ou du cubilot, où le métal est riche en Sb, sont raffinés dans des cuves séparées de 60 t. On y effectue un décuivrage, puis un traitement à la soude caustique pour enlever l'arsenic.

On obtient ainsi du plomb antimonieux qui est vendu tel quel.

7.2.11 DEPOUSSIÉRAGE

Les gaz du four de fusion, du four de coupellation et du four de dulcification sont refroidis, puis dépoussiérés dans une chambre à sacs.

Les gaines sont en orlon, elles sont 9 m de long et 30 cm de diamètre. Un secouage périodique fait tomber les poussières dans des trémies situées à la base du dépoussièreur. Un convoyeur à vis les transvase dans des "containers" à partir desquels elles sont rechargées au four de fusion.

7.2.12 INSTALLATION NOUVELLE

Il convient de signaler que la société vient de mettre en oeuvre

une seconde raffinerie destinée au traitement des batteries usées par le procédé Bergsoë et qui sera capable de traiter 40.000 t/an.

Il est prévu pour l'avenir qu'une partie du traitement des sous-produits de la première raffinerie soit effectuée dans la nouvelle unité, le principe du traitement restant inchangé.

7.3 BIBLIOGRAPHIE

LUTJEN, G.P., et Al., (1973)

Imperial Smelting Process Britain's contribution to lead-zinc production, ENG. MIN. J., novembre, p. 142-143.

MINING MAGAZINE, (1975)

Avonmouth zinc smelting, août, p. 79-87.

MORGAN, S.W.K., et WOODS, S.E., (1958)

Avonmouth zinc blast furnace demonstrates its versatility, ENG. MIN. J., vol. 159, p. 95-99.

RYAN, W., (1968)

NON FERROUS EXTRACTIVE METALLURGY IN THE UNITED KINGDOM, I.M.M., London.

SELLWOOD, R.M., (1970)

n° 4 I.S.F. smelter complex of Imperial Smelting Corp. Ltd, Avonmouth, England, AIME WORLD SYMPOSIUM ON MINING AND METALLURGY OF LEAD AND ZINC, vol. II, Extractive Metallurgy, chap. 21, p. 581-618.

CHAPITRE 8

I T A L I E

8.1 USINE A ZINC DE PONTE NOSSA, AMMI SpA

8.1.1 INTRODUCTION

L'usine de Ponte Nossa est située au nord de Bergame et au pied des Alpes.

Elle produit du zinc par électrolyse en traitant des blendes (60% du total) et des calamines enrichies (40% du total).

La toute grosse partie des minerais traités est italienne : les blendes proviennent de mines proches de Ponte Nossa, ce qui a justifié le site, et les calamines proviennent de Sardaigne. Seuls dix pour cent des minerais traités sont constitués de calamines calcinées étrangères.

L'originalité de l'usine de Ponte Nossa consiste dans la calcination des calamines qui sont mélangées à des blendes pour sulfater le calcium et le magnésium qui, sans cela, causeraient une consommation excessive d'acide sulfurique.

8.1.2 PRODUCTION

L'usine de Ponte Nossa produit 35.000 t/an de zinc électrolytique (cathodes de haute pureté).

Ce zinc est en grande partie fondu en lingots mais l'usine produit également du zinc en poudre et 4 types différents d'oxydes de zinc.

L'usine produit aussi du cuivre par électrolyse en traitant ses propres ciments et ceux de l'usine de Porto Marghera, 300 t au total. Sa capacité de production est de 80 t/an de cuivre électrolytique et de 1200 t/an de sulfate de cuivre.

8.1.3 GRILLAGE DES BLENDES

Les blends sont traitées dans un four à lit fluidisé d'une capacité de 120 t/jour. La teneur en soufre sulfate du grillé est de 2 à 3%.

Le gaz SO_2 est converti en acide sulfurique par contact à simple catalyse avec un rendement de 97%. La teneur en SO_2 des gaz rejetés dans l'atmosphère est trop élevée : plus de $0,8 \text{ mg/m}^3$. L'usine devra bientôt remédier à ce défaut.

Le mercure et le sélénium ne sont pas récupérés dans les eaux de lavage et sont donc précipités avec le gypse. Ce dernier représente 10 à 15 t/jour de boues à 60% d'eau après filtration, obtenues par 5 t/j de chaux éteinte.

Ces boues sont déversées dans une vallée proche et sont retenues par un petit barrage; elles sont pauvres en zinc et autres métaux. Les eaux de lavage sont rejetées à pH 8-9, mais pas plus, pour éviter la remise en solution du plomb.

Le circuit gazeux ne comporte pas de tour à fluor, mais une tour séchante après l'électro-filtre humide.

8.1.4 CALCINATION DES CALAMINES

Le mélange à traiter comporte les calamines flottées à 30-40% de zinc, des cendres de galvanisation à 65-70% de zinc et de la blende crue.

Il faut 10 à 15 t/j de blende crue pour traiter 80 à 90 t/j de charge totale. En moyenne, le mélange est à 42 % Zn avant calcination et à 50-55% Zn après calcination.

La calcination à 800-900° élimine CO₂, l'eau et les réactifs organiques de flottation.

La sulfatation due à la blende permet de transformer 90% du calcium et du magnésium en sulfates, composés qui ne consomment évidemment pas d'acide à la lixiviation. De plus, la sulfatation permet l'élimination pratiquement totale du chlore et du fluor des charges traitées. La calcination est réalisée dans un four à 10 soles "Humboldt" chauffé au gaz naturel (méthane).

Les poussières représentent 2% de la charge; elles ne sont pas récupérées alors qu'un simple cyclone permettrait d'en récolter au moins la moitié. C'est un des objectifs à court terme de l'usine.

Les gaz sont lavés dans des tours à anneaux et filtrés sous eau. A la fin des lavages, la teneur en SO₂ est très faible (0,12%). Les eaux de lavage sont neutralisées à la chaux.

8.1.5 LIXIVIATION

La lixiviation est conduite de manière à mettre le moins possible de silice en solution. Cette silice est assez abondante dans certaines calamines calcinées.

Dans un premier pachuca où le pH est maintenu entre 1 et 1,5, on ajoute la calamine calcinée et de l'électrolyte de retour. La blende grillée est introduite dans un second pachuca où le pH est maintenu entre 2 et 2,5.

Il y a ensuite quatre pachucas de finition après lesquels la solution atteint le pH 4,5 à 5.

La lixiviation est effectuée à environ 60°.

Après les six pachucas, deux décanteurs de 18 m de diamètre séparent une surverse qui va à la purification et une sous-verse qui subit une lixiviation acide à froid à pH 2-2,5 avec l'électrolyte de retour, mais aussi de l'acide sulfurique frais pour compenser les pertes.

Après filtration et lavage, les résidus de lixiviation contiennent encore 40% d'eau. Ils sont produits à raison de 120-130 t/jour. Ils contiennent :

Zn : 10 à 12% mais parfois même 14% quand les ferrites sont nombreuses

Pb : 4 à 5%, mais parfois jusqu'à 7%

SiO₂ : 10 à 15%

Fe : 15 à 20%

Ca : 8 à 10%

De plus, 40% du cuivre des minerais, 30% du cadmium et la totalité du cobalt sont perdus dans ces résidus.

A cause de sa position géographique, l'usine de Ponte Nossa ne retire pas ces résidus qui sont déversés comme le gypse dans une petite vallée proche et retenus par un barrage.

C'est la seule usine d'électrolyse du zinc de la CEE qui ne procède pas à un retraitement des résidus.

Dans ces conditions, le rendement en zinc est faible, de l'ordre de 87%.

8.1.6 PURIFICATION

La purification comporte cinq étapes.

Dans les deux premières étapes réalisées à froid à la poudre de zinc, on précipite le cuivre, le cadmium, l'antimoine, l'arsenic et une grosse partie du nickel et du thallium.

En troisième lieu, on précipite le cobalt avec le bêta-naphtol, du nitrate et de la soude caustique. Le pH varie entre 2 et 3. En même temps que le cobalt, on précipite le reste du nickel, du fer et du cuivre.

La quatrième étape comporte une adsorption sur charbon actif pour éliminer l'excès de réactif et faciliter la filtration. Enfin, une étape finale d'ajout de poudre de zinc et de sulfate de cuivre constitue la sécurité totale d'une bonne purification.

8.1.7 ELECTROLYSE

La solution purifiée contient 126 g/l de zinc.

Elle est mélangée à 4 ou 5 fois son volume d'électrolyte épuisé pour obtenir :

	<u>H₂SO₄</u>	<u>Zn</u>
à l'entrée de l'électrolyse :	100-110 g/l	60-65 g/l
à la sortie de l'électrolyse :	120-130 g/l	45-50 g/l

La solution est refroidie à 25°C à l'entrée de l'électrolyse par des échangeurs à plaques d'acier inoxydable refroidis à l'eau.

Ce système a pour désavantage de ne provoquer que peu d'évaporation et de ne guère diminuer le volume des solutions.

La halle d'électrolyse comporte 235 cellules à 36 cathodes d'environ 1 m^2 . 216 cellules sont disposées en cascade (72 x 3) et 19 cellules sont des cellules d'essais où le même "bus-bars" supporte les cathodes d'une cellule et les anodes de l'autre, économisant ainsi le cuivre employé et l'espace nécessaire.

Le courant est redressé dans 3 redresseurs au silicium de 850 V et 21.000 A.

La densité de courant est de 400-420 A/m^2 .

La consommation totale est de l'ordre de 4,25 kWh par kg de zinc.

Des purges sont assez fréquemment nécessaires pour diminuer la teneur en magnésium et pour réduire le volume de la solution. Elles sont alors réalisées en continu suivant les nécessités. Ces purges sont neutralisées à la chaux à partir de solutions contenant 3 à 5 g/l de zinc et 100 à 120 g/l H_2SO_4 . Le gypse relativement riche en zinc est rejeté avec les résidus sans récupération de ce métal.

Les eaux, bien que neutralisées dans l'atelier de traitement des eaux, ne répondront plus aux nouvelles normes de l'Etat italien en 1979.

Les boues riches en MnO_2 obtenues au lavage des anodes et des cellules sont récupérées et ajoutées à la lixiviation neutre pour oxyder le fer. Cette récupération est d'ailleurs insuffisante et l'usine doit acheter de la pyrolusite et du sulfate de fer.

8.1.8 MISE EN FORME DU ZINC

Les cathodes sont fondues en lingots dans un four à induction et dans deux fours à réverbère chauffés au méthane. La poudre de zinc est obtenue à partir du zinc fondu, un type de poudre est obtenu par soufflage, l'autre par distillation.

L'usine produit quatre types d'oxydes de zinc, de qualités différentes. Le type le plus pur est obtenu par distillation de zinc dans des creusets en graphite suivie d'une oxydation à l'air.

Des types intermédiaires sont obtenus à partir du zinc récupéré de tôles galvanisées.

Enfin, un type plus ordinaire à 94-96% ZnO destiné à la céramique est obtenu avec les écumes de surface, les fonds de creuset et autres résidus.

Les écumes oxydées obtenues sur ces différents bains de zinc fondu sont séparées en une partie riche en métal qui est recyclée dans le four de fusion et en une autre partie riche en oxyde qui va à la calcination des calamines où le chlore (venant de l'ajout de NH_4Cl sur les bains) est très bien éliminé.

8.1.9 RESIDUS, PROBLEMES ET OBJECTIFS DE L'USINE DE PONTE NOSSA

Les différents rejets et sous-produits de l'usine sont les suivants :

- a) le gaz provenant du grillage des blendes est actuellement trop riche en SO_2 après transformation en H_2SO_4 par contact à simple catalyse. En 1979, la loi italienne obligera l'usine à trouver une solution pour que les gaz de sortie contiennent moins de $0,8 \text{ mg/m}^3$ de SO_2 ;
- b) les poussières abattues lors de lavage humide des gaz de grillage ne sont pas traitées pour récupération du mercure et du sélénium bien que certains minerais sardes (San Giovanni) contiennent jusqu'à 500 g/t Hg; mais il est difficile de les traiter seuls;

- c) le gypse résultant de la neutralisation des "petites eaux" est sans valeur et est rejeté humide dans l'aire d'épandage;
- d) les gaz de calcination des calamines sont lavés et leur teneur en SO_2 quand ils sont rejetés dans l'atmosphère est très faible (0,1 à 0,15% en volume);
- e) les poussières de grillage des calamines représentent 2% de la charge; elles ne sont pas récupérées bien qu'elles soient enrichies en métaux volatils. Un des premiers objectifs de l'usine est d'installer un cyclone qui permettra de récupérer plus de la moitié de ces poussières et d'améliorer ainsi le rendement en zinc d'au moins un point;
- f) les résidus de lixiviation sont transférés, comme le gypse, dans une aire d'épandage située dans une vallée proche de l'usine. Au rythme actuel de 120-130 t/jour, le bassin d'épandage sera rempli dans 6 ans, période après laquelle il faudra soit acheter de nouveaux terrains, soit trouver une solution à ce problème des résidus. En effet, ces derniers restent riches en valeurs métalliques mais la production de l'usine est insuffisante pour justifier soit un retraitement "jarosite", soit un four Waelz. En fait, l'AMMI étudie actuellement les possibilités de regroupement de ses diverses usines pour créer une unité de l'ordre de 100.000 t/an de zinc qui justifierait un traitement plus rationnel;
- g) les premiers et seconds ciments qui contiennent du cuivre et du cadmium sont traités pour récupérer d'abord le zinc en excès, puis dissoudre le cadmium en laissant un résidu cuivreux. Ce résidu est traité à Ponte Nossa après mélange avec le résidu analogue venant de Porto Marghera. L'usine traite ainsi quelque 300.000 t/an de ciment à 40% Cu. Elle est capable de fabriquer 1200 t/an de sulfate de cuivre en faisant réagir le ciment avec H_2SO_4 et de l'air à haute température.

Elle fabrique également 80 t/an de cuivre électrolytique produit dans 10 cellules à 18 cathodes constituées de feuilles-amorces en cuivre.

Dans la solution, on précipite le cadmium par du zinc et on obtient ainsi 150 t/an de ciment à 40% qui est expédié à Porto Marghera pour y être traité;

- h) le ciment de cobalt est rejeté avec les résidus.
L'usine a essayé de le vendre mais il n'était pas assez riche : il contenait moins de 5% Co et les acheteurs exigeaient 10-15% au minimum. Le retraitement de ce ciment ne pourrait être rentable que s'il existait une solution commune pour l'ensemble des usines à zinc électrolytique de la Communauté;
- i) le gypse obtenu par les purges d'électrolyse est relativement riche en zinc (comme les résidus de lixiviation); il est rejeté;
- j) la pyrolusite contenue dans les boues de lavage des cuves et des anodes est récupérée et recyclée;
- k) les eaux rejetées par l'usine vont être sévèrement contrôlées en 1979 par l'Etat italien. Le problème a trouvé une solution par un traitement oxydant les sulfites en utilisant l'hypochlorite. Les appareils nécessaires à cette opération sont déjà acquis par l'usine;
- l) enfin, un autre objectif a moyen terme est le traitement des gaz qui sont rejetés dans l'atmosphère avec des teneurs excessives en SO_2 et SO_3 .
On prévoit une tour de lavage supplémentaire utilisant d'abord de l'eau et peut être de l'ammoniac, puis de la chaux.

8.2 USINE A ZINC DE PORTO MARGHERA, AMMI SpA

8.2.1 INTRODUCTION

L'usine de zinc électrolytique de Porto-Marghera fût érigée en 1936 pour produire 10.000 t/an de zinc.

Le site sur le rivage de la lagune de Venise fût choisi parce qu'il permettait l'accostage des minéraliers, qu'il était proche des grands centres de l'Italie du Nord et qu'il disposait d'un main d'oeuvre abondante.

Depuis 1936, l'usine avait augmenté sa production pour atteindre ces dernières années 45.000 t/an de zinc dont 90% étaient très purs (99,995% Zn). Elle occupait à ce moment un personnel de 680 personnes.

Après avoir traité des concentrés zincifères provenant principalement de Sardaigne, l'usine de Porto Marghera traitait; ces derniers temps, des blends de provenance étrangère.

En aval de la production du zinc en cathodes, l'usine a créé des installations modernes de mise en oeuvre du zinc : production d'alliages sous pression (environ 30.000 t/an), laminaires modernes (7.000 t/an) production de fil (1000 t/an) et de balles de zinc, d'anodes électrolytiques, etc.

En ce début de l'année 1978, la production du zinc a été arrêtée à Porto Marghera et seule sa mise en oeuvre se poursuit à partir de lingots préalablement produits par l'usine ou fabriqués ailleurs.

Les raisons de cet arrêt de travail sont la nécessité de moderniser certains appareils et procédés (datant de 1936 !) et la volonté d'accroître la capacité de production à 60.000 t/an. Il est à craindre que la crise que connaît actuellement

l'industrie du zinc ne retarde la remise en route de l'usine où, cependant, les études de nouveaux procédés sont activement poursuivies. Le schéma de traitement de l'usine de Porto-Marghera avant l'arrêt actuel sera brièvement décrit ainsi que les diverses modifications et modernisations qui sont prévues.

8.2.2 RECEPTION DES MINERAIS, GRILLAGE ET ACIDE SULFURIQUE

La capacité de l'installation portuaire de l'usine est de 150 t/h. Les concentrés sont stockés dans 4 silos d'une capacité de 10.000 t chacun. Ils sont transportés en bennes de 2 t par des ponts roulants. La charge à traiter se compose de 30 t/j de calamines calcinées mélangées à 200 t/j de blende crue.

Le grillage est réalisé dans un four à lit fluidisé Lurgi de 34 m² de surface de grille. La charge est à 6-9% d'humidité. Le passage des calamines dans le four de grillage est rendu nécessaire pour éliminer les quantités relativement importantes de fluor et de chlore qu'elles contiennent.

Ce système de mélange calamines-blendes a permis d'atteindre une capacité de production de 45.000 t/an de zinc; le four Lurgi, lorsqu'il traite des blendes seules, est saturé pour une production de 40.000 t/an de zinc.

Les poussières et la surverse du four sont produites en quantités approximativement égales. Les poussières sont recueillies à la chaudière, dans deux cyclones et à l'électrofiltre sec.

Le grillé est tamisé à 1 mm et les 5-6% de refus sont broyés au broyeur à boulets.

La production de vapeur à la chaudière est de 8t/heure à 40 atm. Les gaz produits à 8% SO₂ sont dilués à 5%.

Le lavage des gaz est très poussé : Venturi, condenseurs, tours de lavage à empilages, électro-filtres humides et filtres à coke. Par contre, la transformation en acide comportait une simple catalyse si bien que les gaz rejetés à l'extérieur contenaient 2000 ppm SO₂ alors que la loi ne permettra plus que 600 ppm en 1979.

La production est de l'ordre de 180 t/jour H₂SO₄ monohydraté, soit 62.000 t/an.

Les eaux de lavage étaient neutralisées sans récupération du mercure et du sélénium et rejetées à pH 9-10 dans la lagune. Les boues de gypse sont décantées et filtrées, puis envoyées en Sardaigne pour le four Waelz qui manque de calcium dans la charge.

8.2.3 LIXIVIATION

La lixiviation est réalisée en deux stades en continu. La lixiviation neutre est réalisée dans 5 cuves en série. Dans la première, on introduit le grillé, du sulfate ferreux et de la pyrolusite, du sable et les solutions obtenues à l'attaque acide, à la purification et à l'attaque des oxydes ainsi qu'une partie de l'électrolyte de retour.

Le pH monte de 2,8 dans la première cuve à 4,9 dans la cinquième.

La capacité de mise en solution atteint 130 m³/heure. Après la cinquième cuve, la solution passe dans trois classificateurs dont les sables sont rebroyés et recyclés, puis dans quatre décanteurs dont les boues vont à l'attaque acide.

Cette seconde attaque est réalisée à plus de 75°C dans trois cuves. Les boues de la seconde attaque sont ensuite décantées, filtrées et lavées. L'extraction du zinc à ce stade atteint 91-92%.

Les résidus contiennent encore :

- 15-16% Zn, sous forme de sulfate, de sulfure, d'oxyde et de ferrite
- 3 à 6,5% Pb
- 0,35% Cd
- 0,03% Ga
- 0,05% Ge
- 0,04% In

Ces résidus étaient anciennement traités dans un four Humboldt à Porto Marghera. Ce four a dû être mis à l'arrêt pour des raisons économiques et écologiques. On ne récupère donc plus ni Ge, ni In, ni Ga.

Les résidus étaient expédiés en Sardaigne, ces dernières années, pour être traités au four Waelz et porter ainsi la récupération du zinc à 97-98%.

8.2.4 PURIFICATION

La purification est très moderne à Porto Marghera; elle comporte trois étapes à froid.

On cimente d'abord les boues cuivreuses peu abondantes qui sont expédiées à Ponte Nossa.

On réalise ensuite l'épuration en continu du cadmium à contre-courant avec de la poudre de zinc très pure dans deux réacteurs à lit fluidisé dans lesquels le ciment est maintenu en suspension, puis pompé dans la partie médiane de l'appareil (figure 37).

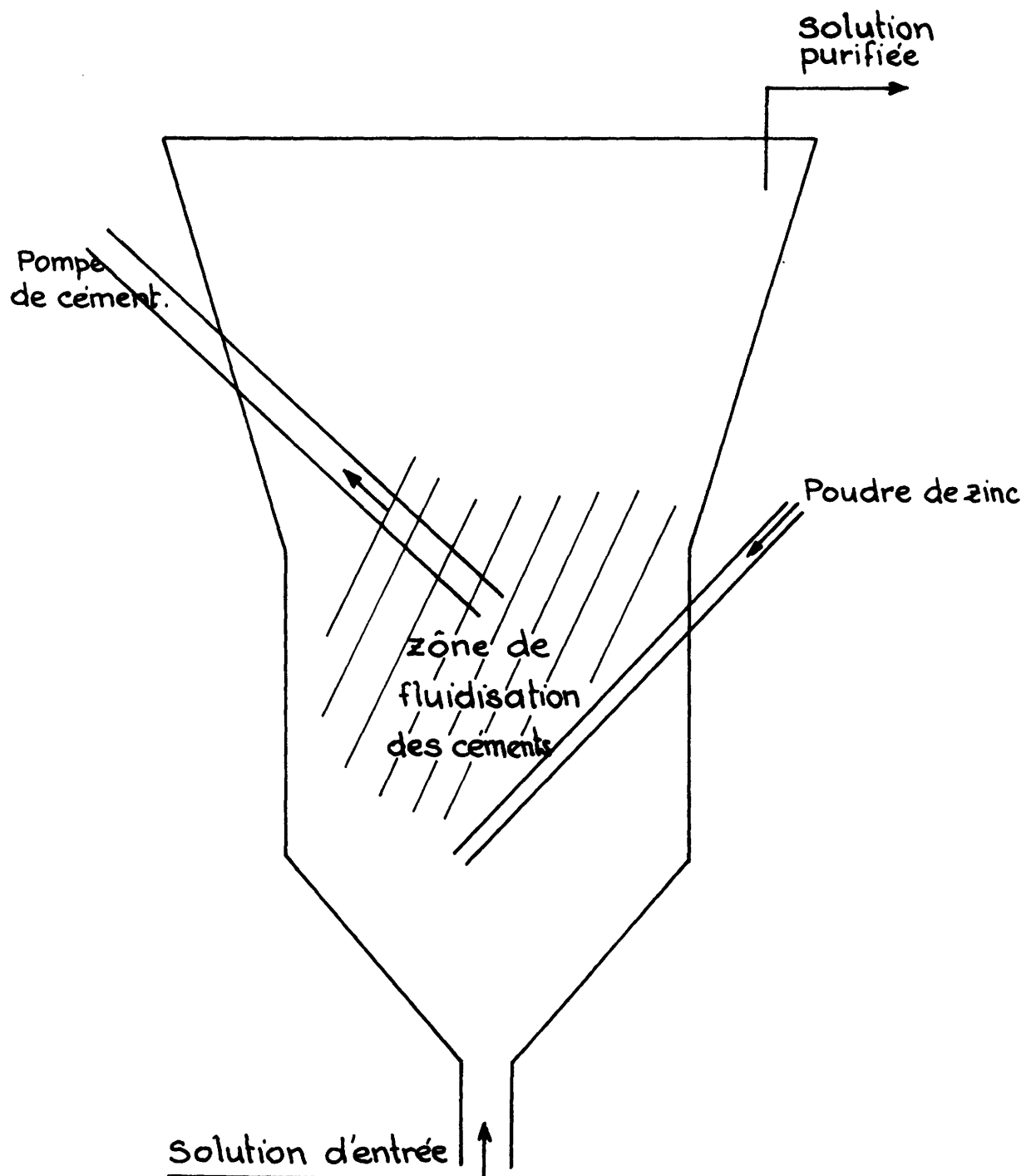


Fig. 37 Réacteur pour la purification de la solution en cadmium.

De la pulpe pompée du réacteur, on extrait le cadmium par électrolyse mais des modifications sont prévues dans la restructuration de l'usine. La solution cadmifère doit être épurée en nickel par la diméthylglyoxime et parfois en plomb. La production du cadmium est 300 t/an.

Les boues cobaltifères sont obtenues ensuite par traitement au bêta-naphtol, puis au charbon activé. Dans le passé, l'usine a essayé d'en récupérer le cobalt, mais elle a dû y renoncer pour des raisons écologiques. Ce ciment ne trouve pas d'acheteur et est stocké en bacs étanches.

8.2.5 ELECTROLYSE

La section d'électrolyse est de conception assez ancienne : elle comporte 524 cellules à 24 cathodes réparties en 3 sections dans deux halles différentes.

La densité de courant est de 500 A/m^2 , la solution d'entrée est à 130 g/l Zn, celle de sortie à 50 g/l Zn. Jusqu'au stade cathode il faut 3,3 kWh/kg Zn. Pour l'électrolyse, on mélange la solution neutre et la solution recyclée dans le rapport 1 à 5.

Le refroidissement des solutions était réalisé par un système mixte : des tours de refroidissement et des serpentins en plomb refroidis à l'eau dans les cellules.

Le pelage a été mécanisé suivant un procédé breveté par l'usine de Porto Marghera, il a lieu toutes les 24 heures.

Les boues de lavage des cuves et des anodes sont retraitées pour réutiliser le MnO_2 à la lixiviation.

Le gypse obtenu dans les tours et dans les purges éventuelles est expédié en Sardaigne.

Les cathodes de zinc sont fondues dans un four à induction Ajax et les écumes oxydées riches en chlore sont recyclées au grillage.

8.2.6 RESIDUS DE L'USINE DE PORTO MARGHERA AVANT RESTRUCTURATION

En dehors des gaz de grillage et des eaux de lavage, le seul résidu de l'usine de Porto Marghera était le ciment cobaltifère, produit en faible quantité et stocké dans des bacs étanches.

En effet, les résidus de lixiviation et le gypse produit lors du lavage des gaz et à l'électrolyse étaient envoyés en Sardaigne pour être traités au four Waelz où une bonne partie des valeurs métalliques étaient récupérées. Les avantages de cette solution élégante étaient évidemment compensés par le coût du transport et par le coût élevé de fonctionnement d'un four Waelz.

8.2.7 MODIFICATIONS PREVUES DANS LA RESTRUCTURATION DE L'USINE DE PORTO MARGHERA

a) Grillage

Le four Lurgi actuel étant saturé, il sera nécessaire, soit d'acquérir un four plus grand, soit d'augmenter la proportion des minerais oxydés à traiter pour atteindre la capacité de 60.000 t/an de zinc.

b) Gaz de grillage

Pour satisfaire aux nouvelles normes d'émission de SO₂ dans l'atmosphère, l'usine installera un contact à double catalyse pour la fabrication d'acide sulfurique.

c) Mercuré et sélénium

Ces deux métaux, précipités dans les eaux de lavage avant neutralisation, seront filtrés en vue de leur valorisation.

d) Eaux résiduelles

Pour satisfaire aux nouvelles normes, les eaux qui sont actuellement rejetées à pH 8-9, seront réacidifiées à pH 7 et refroidies à 30°C avant d'être rejetées.

e) Lixiviation

L'usine étudie activement la possibilité de réaliser la lixiviation dans un lit fluidisé de grillé analogue au lit de ciment mis au point pour la purification du cadmium.

f) Résidu de lixiviation

L'usine a d'ores et déjà déposé un brevet de retraitement acide des résidus avec précipitation du fer sous forme de para-goethite. La récupération du plomb et de l'argent serait envisagée dans un premier résidu, tandis que la para-goethite serait transportée liquide dans des caves d'argile imperméable où elle serait mélangée avec de la chaux et avec les autres résidus riches en calcium.

g) Purification

La purification est déjà de conception moderne, mais on étudie la possibilité de former des éponges de cadmium à partir de la pulpe pompée des réacteurs. Le raffinage du cadmium se ferait alors sous bain de soude et de chlorure ammonique pour donner un métal à 99,95% Cd.

h) Electrolyse

Dans la nouvelle usine, l'électrolyse serait totalement transformée : une seule halle avec des cuves à 36 ou 48 cathodes de 2 m². Les appareils de pelage automatique seraient transformés en conséquence. L'usine utilisera également des anodes tubulaires qu'elle a fait breveter et qui permettront un moindre encombrement et une substantielle économie de plomb.

i) Refroidissement de la solution

Les serpentins seront supprimés et remplacés par de nouvelles tours de refroidissement qui ne seront pas toutes remplies pour faciliter le nettoyage du CaSO_4 déposé.

8.2.8 VALORISATION DES METAUX ET PRODUITS TOXIQUES

- a) Le zinc et le cadmium seront valorisés avec des rendements très élevés après la restructuration de l'usine.
- b) Le plomb et l'argent pourraient être valorisés dans le premier résidu de lixiviation. Cette solution est encore prématurée.
- c) Le fer de la para-goethite ne sera pas valorisé.
- d) Le cuivre est valorisé lors de la cémentation mais la récupération ne dépasse pas 60%, le reste étant perdu dans les résidus. Des études de mise en solution plus complète seraient utiles.
- e) Le cobalt est rejeté; le ciment de cobalt contient de l'arsenic; seule une solution européenne au niveau de la Communauté pourrait permettre une valorisation de ce résidu.
- f) Le mercure, le sélénium et le tellure seront extraits des eaux de lavage des gaz. Bien qu'il existe en Italie une usine produisant du mercure, une solution européenne pour le traitement de ce sous-produit serait peut-être plus rentable. Il est possible que de nouvelles dispositions de la Communauté rendent obligatoire l'extraction du mercure qui est passé dans l'acide sulfurique. Les solutions techniques existent déjà.

- g) Le nickel est en quantité trop faible pour justifier un traitement, contrairement à la diméthylglyoxime qui sert à le précipiter et dont il serait économique de récupérer et de recycler l'excès (400%) :
- h) Le germanium, l'indium et le gallium ne sont plus récupérés. Des études européennes sur les possibilités de leur valorisation seraient utiles.
- i) Le thallium ne présenterait un intérêt que s'il pouvait remplacer l'argent dans les anodes en plomb. Il est scorifié lors de la fusion du cadmium.
- j) Le chlore et le fluor sont bien éliminés au grillage et ne posent pas de problème écologique.
- k) L'arsenic est éliminé dans les résidus, après neutralisation à la chaux de ces derniers, il est inoffensif, mais certaines administrations refusent encore de l'admettre.

8.3 USINE A PLOMB DE SAN GAVINO, AMMI SpA

8.3.1 INTRODUCTION

La fonderie de San Gavino a été installée en 1932 pour traiter les minerais de plomb du sud-ouest de la Sardaigne (Monteponi et Montevecchio).

L'usine comprend essentiellement un four à plomb de 120 t/j et une raffinerie électrolytique, avec les principales installations accessoires en dehors de la production d'acide sulfurique.

L'usine produit du plomb raffiné, du plomb antimonieux, de l'argent, de l'or et du bismuth; un certain nombre de sous-produits sont vendus.

8.3.2 GRILLAGE

L'usine est alimentée à 30% par des concentrés italiens essentiellement sulfurés; les concentrés étrangers proviennent surtout de Grèce, du Maroc et du Canada.

La charge du grillage est composée par mélange de matériaux divers, qui sont broyés dans un appareil type Raymond et humectés jusqu'à 4,5-5% H₂O. Les teneurs moyennes sont 6,5% S et 39% Pb.

L'usine possède 3 grilles Dwight-Lloyd de 1,5 m de largeur et 12 m² de surface utile, avec vent aspiré descendant et allumage au fuel. Les trois appareils sont en service lorsque la production de plomb doit atteindre au moins 100 t/j. Les gaz pas

sent dans des filtres à sacs qui séparent les poussières mécaniques, puis sont évacués à la cheminée alors qu'ils contiennent encore SO_2 et les fumées.

L'aggloméré est tamisé à 20 mm sans concassage; le passant est recyclé à l'agglomération; il représente deux fois la charge qui va au four; au total, 600 t de charge sont traitées par jour.

8.3.3 *FOUR A CUVE*

La réduction est réalisée dans un four à cuve du type water-jacket, d'une largeur de 1 m et d'une section de $4,5 \text{ m}^2$. Les gaz produits sont filtrés, ce qui pose des problèmes parce que leur température est proche du point de rosée alors qu'ils contiennent du SO_2 .

La scorie, qui tient 25% Fe, 19% CaO, 25% SiO_2 , 10% Zn et moins de 2% Pb, représente en moyenne 200 kg/t de charge, avec un maximum de 300 kg; elle est mise au terril.

Le métal est coulé dans un avant-creuset changé toutes les 4 heures et où se sépare un peu de speiss. Le plomb est coulé en lingots de 4 t.

La consommation de coke atteint 270 kg/t Pb d'oeuvre.

8.3.4 *DECUIVRAGE ET COULEE DES ANODES*

Le plomb d'oeuvre contient 1,7% Cu, 0,5% Sb, 0,2% As, 0,07% Ag, 0,07% Bi.

Le décuivrage a lieu dans une cuve de 140 t, où une addition de bitume abaisse la teneur en cuivre jusqu'à 300-400 g/t; la matte de cuivre est vendue après déplombage dans un four rotatif court.

Le plomb décuivré passe dans une cuve intermédiaire, qui reçoit également les déchets des anodes, puis dans une cuve de coulée sur une roue comportant des moules pour des anodes de 200 kg; la coulée a lieu vers 350°.

8.3.5 RAFFINERIE ELECTROLYTIQUE

Les cathodes en plomb pur sont coulées deux fois par semaine; un tambour refroidi à l'eau plonge dans un bain de métal et forme une feuille mince qui est dressée et accrochée à une barre de cuivre.

Les cellules, longues de 2,7 m, larges de 0,95 m et profondes de 1,4 m, sont au nombre de 336 en 3 sections; elles contiennent 25 anodes, qui nourrissent 2 cathodes en 12 jours; après 6 jours, les anodes sont retirées des cellules pour être brossées. Après 12 jours, les anodes passent entre des boudins de caoutchouc gonflés à l'air comprimé, qui râclent les boues anodiques; elles sont ensuite lavées à l'eau avant la refonte.

L'électrolyte titre 70-75 g/l Pb, 70-80 g/l H_2SiF_6 libre, 135-140 H_2SiF_6 total.

La densité de courant vaut $150 A/m^2$, le rendement de courant moyen, 96-97%, la consommation énergétique 130 kWh/t, la distance entre anodes 10 cm. En hiver, la température de l'électrolyte vaut 25°, mais elle peut atteindre 35-40° en été.

Depuis 20 ans, l'électrolyte est inchangé; seules les pertes sont compensées.

Les cathodes sont fondues, puis coulées en lingots sur une machine automatique, à raison de 85 t/j (30000 t/an) à 99,995% de pureté.

8.3.6 *TRAITEMENT DES BOUES ANODIQUES*

Les boues anodiques représentent 1500 à 2000 kg secs/jour. Elles peuvent contenir 14-16% Bi, 8-12% Ag, 8-10% Pb, 1-3% Cu, 3-4% As (rarement jusqu'à 20%) et Sb.

Ces boues sont lavées dans 4 cuves à contre-courant, sous agitation, puis décantées et filtrées. La surverse est renvoyée à l'électrolyse.

Les boues (figure 38) sont fondues avec du coke fin et du carbonate sodique dans un four rotatif court Lurgi, dont les poussières, recueillies dans des filtres à sacs, sont recyclées au four à cuve ou traitées pour fabrication d'alliage Pb-Sb.

La phase métallique du four Lurgi est oxydée dans un convertisseur pour séparer les métaux précieux. La phase riche en argent reçoit une addition de plomb pour atteindre 70% Ag avant coulée et coupellation. L'argent coupellé est coulé en anodes à 99% Ag et raffiné électrolytiquement; tandis que l'or contenu dans les boues anodiques est récupéré par coupellation. L'argent produit vaut 140-150 kg/jour.

La scorie du convertisseur, les écumes bismuthifères d'oxydation et de coupellation sont traitées dans un four Lurgi avec addition de FeS_2 . On obtient alors un alliage Pb-Bi (à 50% Bi), une matte Cu-Pb-Bi (1-2% Bi) refondue ou recyclée et une scorie renvoyée au four à plomb.

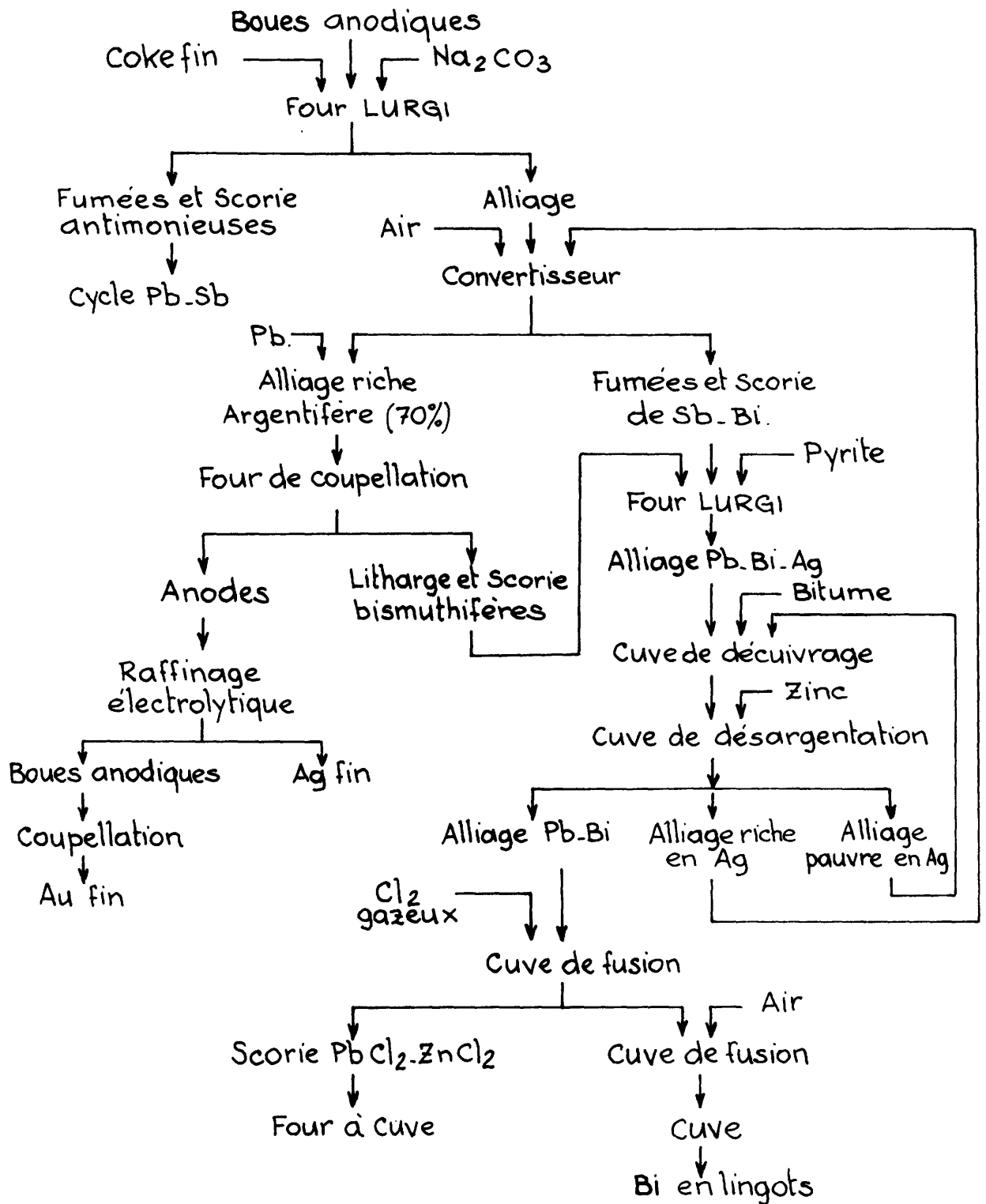


Fig.38. Traitement des boues anodiques

L'alliage Pb-Bi est décuivré par addition de bitume et désargenté par le procédé Parkes, en deux stades; la première addition de zinc abaisse la teneur en Ag à 10 g/t, la seconde à 2 g/t.

L'alliage de désargentation est liquaté; un alliage riche en argent est recyclé au convertisseur, tandis que l'alliage pauvre en argent est renvoyé au décuivrage.

Le bismuth désargenté est séparé du plomb par injection de chlore gazeux; $PbCl_2$ est recyclé au four à cuve, mais une partie y est volatilisée ($PbCl_2$ pourrait être réduit par $CaO + C$ pour donner $Pb + CaCl_2$).

Le bismuth, d'une pureté de 99,99%, est produit à raison de 8-12 t/mois.

8.3.7 REMARQUES

L'usine produit environ 4000 t/an de plomb de chasse, en général à 2% Sb; une partie est nickelée par galvanostégie en solution de $NiSO_4-NiCl_2$.

L'usine construit actuellement une raffinerie thermique classique pour 20.000 t/an de plomb de Porto Vesme, pauvre en Sb-As-Bi et contenant surtout Cu et Ag comme impuretés. La capacité de raffinage de cette nouvelle unité atteindra 50.000 t/an.

Les eaux industrielles et les eaux de pluie sont recueillies dans un bassin d'égalisation; elles sont traitées à débit constant par addition de NaOH + flocculant; les eaux claires sont recyclées ou envoyées à la rivière, tandis que les boues d'hydroxydes sont recyclées.

8.4 USINE A ZINC ET PLOMB DE PORTO VESME, AMMI SARDA

8.4.1 INTRODUCTION

L'usine de Porto Vesme est située au bord de la mer et reliée au nouveau port de la zone industrielle. Elle traite principalement des minerais sardes, et en particulier des concentrés de calamine et des oxydes Waelz obtenues à partir des minerais de calamine.

Les concentrés sulfurés et le coke venant de l'étranger sont acheminés par voie maritime; les fondants viennent de Sardaigne.

Le traitement d'une trop grande proportion d'oxydes Waelz dans la charge du grillage est gênant, car la dureté de l'aggloméré produit diminue et le proportion de poussières dégagées dans le four I.S.P. augmente.

Une installation de briquetage à chaud, vers 600-700° et sans liants, a été mise en service pour alimenter directement le four I.S.P. en briquettes de 4-5 cm de longueur.

Le four Waelz devrait traiter les minerais oxydés crus à 6-7% Zn et 1% Pb, mais les hausses de prix du fuel et du coke ont provoqué, depuis le début de 1978, l'arrêt de toute la chaîne de traitement, depuis la mine.

La Société envisage de traiter au four Waelz des matières résiduelles où le prix des métaux serait nul :

- résidus de lixiviation du zinc de Porto Marghera, contenant environ 17% Zn, auxquels on peut ajouter un peu de chaux pour les rendre plus solides;

- scories du four à plomb de San Gavino, à 8-10% Zn et 1-2% Pb.

Pour éviter les incrustations dans le four, dues au caractère trop acide de ces matières, on peut ajouter au mélange des produits basiques comme des fines de calamine. Ces fines, séparées avant flottation, titrent 8-9% Zn et 40% CaO; elles contiennent environ 20% du zinc du minerai, dont 60% ont été récupérés dans les concentrés de flottation.

8.4.2 FOURS WAELZ

L'usine comprend deux fours Waelz d'un diamètre de 4,5 m et d'une longueur de 70 m. Ils sont chauffés au fuel, à raison de 30-35 kg par tonne de charge à 12% Zn et 1% Pb. Les fines d'anthracite ajoutées pour la réduction représentent 170 kg par tonne de charge.

Les briques réfractaires sont à 40-44% d'alumine; la température maximum atteint 1250° et les résidus sont déchargés vers 1000°; ils ne titrent plus que 0,4-0,5% Zn, mais leur contenu élevé en CaO n'est pas valorisable parce qu'ils contiennent 3-4% MgO; ils sont envoyés au terril.

Les gaz contenant les oxydes en suspension à 600° passent d'abord dans des chambres de dépoussiérage dont les produits sont recyclés; ils sont ensuite refroidis dans des refroidisseurs à air verticaux et, à 125°, passent dans des filtres à sacs pour récupérer les oxydes, à 55% Zn et 10-12% Pb. Réchauffés à 600° dans un petit four rotatif, les oxydes sont briquetés pour fournir jusqu'à 20% de l'alimentation du four I.S.P.

8.4.3 GRILLAGE AGGLOMERANT

Les concentrés sulfurés, les fondants et les fines de retour à 1,2-1,5% S sont pesés dans des proportions bien définies pour constituer un mélange à environ 5% S. Le rapport "alimentation fraîche-retours" est de l'ordre de 3.

Le grillage agglomérant a lieu sur une grille Dwight-Lloyd de 70 m², avec vent aspiré ascendant. La couche d'allumage a une hauteur de 2-3 cm, et la couche de grillage, 20-25 cm.

Les gaz de grillage sont lavés et épurés avant de passer dans une installation de fabrication d'acide sulfurique à double catalyse, d'une capacité de 110.000 t/an. Ces gaz contiennent du mercure (surtout présent dans les concentrés de Monteponi) qui passe en grande partie dans l'acide. Pour résoudre le problème difficile de l'élimination de ce mercure, la Société va construire une usine-pilote capable de traiter 200 t/j d'acide sulfurique, car elle considère trop coûteux les procédés actuels (Outokumpu, Japon, etc.).

L'aggloméré produit passe dans un concasseur à cylindres dentés, puis sur un tamis dont le refus constitue l'alimentation du four, et dont le passant est concassé en dessous de 6 mm avant recyclage. On essaie de maintenir dans l'aggloméré un rapport CaO/SiO₂ de 1,2-1,3; une analyse moyenne de cet aggloméré pourrait être, en % : 45 Zn, 19,5 Pb, 0,03 Cd, 0,15 Cu, 10,5 Fe, 4 CaO, 3 SiO₂, 0,5 S total.

8.4.4 FOUR A CUVE I.S.P.

Construit pour une combustion nominale de coke de 200 t/j, le four de Porto Vesme fonctionne actuellement à 170 t/j de coke.

Ce four est rectangulaire, arrondi aux extrémités et de 17,2 m² de section aux tuyères. L'aggloméré et le coke sont alimentés par un système à double cloche.

Le plomb d'oeuvre et la scorie sont coulés ensemble dans un avant-creuset; le plomb est décuivré, coulé en lingots et envoyé dans une usine de l'AMMI pour être raffiné.

La scorie tient encore 5-7% Zn, pour éviter de réduire du fer; elle contient en outre 0,6-0,8% Pb, 0,1% Cu, 42-45% FeO, 17-18% CaO, 17% SiO₂; elle est mise au terril.

Le four est équipé d'un seul condenseur à brouillard de plomb; le refroidissement du bain de plomb est réalisé par des serpents refroidis à l'eau que l'on peut relever ou abaisser dans le chenal.

Le zinc obtenu est de qualité G.O.B. et est, soit coulé directement (environ 50%), soit envoyé au raffinage. Il n'y a pas de désarséniage, car les concentrés traités ne contiennent pas d'arsenic.

8.4.5 RAFFINAGE DU ZINC

Pour le raffinage du zinc en une qualité S.H.G., l'usine de Porto Vesme est équipée d'une installation New-Jersey comportant 7 colonnes de distillation : 4 colonnes à plomb, une cinquième pour une dernière volatilisation et 2 colonnes pour cadmium; le chauffage est réalisé au fuel.

La fraction du zinc non volatilisé dans les quatre premières colonnes est liquatée.

Le zinc raffiné titre 99,99%, le condensat des colonnes à cad-

mium tient 10% Cd et le zinc de liquation est de qualité G.O.B.

Le cadmium qui est recueilli dans les poussières de grillage est lixivié avant le recyclage de ces poussières à l'agglomération. Le cadmium est précipité des solutions de lixiviation par cémentation à la poudre de zinc.

8.4.6 ENVIRONNEMENT

Les ouvriers qui sont exposés au plomb sont contrôlés régulièrement pour éviter le saturnisme; les analyses de plomb dans le sang sont faites au laboratoire d'analyse chimique de l'usine.

Les eaux résiduaires acides sont traitées par la chaux avant leur rejet, mais il apparaît des problèmes lors de fortes pluies, qui provoquent un entraînement de minerais vers la mer. L'usine travaille actuellement sur un projet de constructions destinées à recueillir ces eaux.

8.5 USINE A ZINC DE CROTONE, SOCIETE DE PERTUSOLA

8.5.1 INTRODUCTION

L'usine de Crotone, établie en bord de mer, traite 20% de concentrés venant de la mine de Salafossa de la Société (embarquement à Trieste) et 80% de concentrés étrangers.

L'usine à zinc électrolytique est du type Anaconda classique, mais les résidus courants sont retraités au cubilot avec des résidus stockés, pour fournir des oxydes mixtes lixiviés séparément.

La vapeur à haute pression récupérée après le grillage en lit fluidisé et le cubilot fournit une partie de l'énergie électrique nécessaire à l'usine (36 t/h de vapeur donnant 8 MW).

8.5.2 GRILLAGE

L'usine comprend deux fours à lit fluidisé V.M. Lurgi, l'un de 42 m² traitant 250 t/j, et l'autre de 54 m², traitant 350 t/j. Le premier reçoit 24.000 Nm³/h d'air et la vapeur de récupération (12 t/h) est à 46 ata et 320°; le second reçoit 34.000 Nm³/h d'air et fournit 15 t/h de vapeur de récupération à 78 ata et 500°.

Le grillage peut avoir lieu entre 950 et 1000°; les températures actuelles sont de l'ordre de 970-980°; le grillé produit contient encore 0,2% S sulfure et 2,3% S sulfate; il représente 0,85 fois le poids de l'alimentation. Trente % du grillé

sont recueillis par débordement du four.

A la sortie du four, les gaz sont à 950°. Après passage dans les chaudières de récupération, les gaz à 320° tiennent encore 200-250 g/m³ de poussières et 9-10% SO₂. Ils sont à 300° à la sortie des deux cyclones et des deux électrofiltres secs.

Après épuration humide, les gaz sont envoyés à la fabrication d'acide sulfurique, par catalyse à simple contact dans deux unités du type De Nora. Le rendement de conversion de SO₂ vaut 97,3% et les gaz résiduels sont évacués par une cheminée de 75 m de hauteur.

Les petites eaux de lavage des gaz retiennent environ la moitié du mercure et le sélénium. L'autre moitié du mercure passe dans l'acide sulfurique.

8.5.3 LIXIVIATION

La lixiviation est du type Anaconda classique.

La lixiviation neutre est réalisée dans 5 cuves de 100 m³, d'une capacité utile de 80 m³. La première cuve reçoit la solution recyclée de la lixiviation des oxydes, une addition de MnO₂ et de l'électrolyte épuisé à débit constant; les matières organiques y sont détruites. La deuxième cuve reçoit une addition de FeSO₄ qui règle, en présence du MnO₂ restant, le potentiel oxydo-réducteur. Le grillé est alimenté dans les trois dernières cuves, avec addition contrôlée automatiquement par mesure du pH, le pH de la troisième cuve vaut 2,1-2,4 et il atteint 5 dans la cinquième cuve.

La pulpe passe ensuite dans un classificateur, dont la sous-verse est broyée au broyeur à boulets et recyclée; la surverse

passé dans deux décanteurs de 12,5 m de diamètre. La surverse des décanteurs est la solution zincifère à purifier, tandis que la sousverse passe en lixiviation acide.

La lixiviation acide a lieu dans 5 cuves en série, en terminant à un pH de 3,5; la pulpe passe dans 3 décanteurs de 15 m de diamètre, où se fait un lavage à contre-courant. La sousverse du dernier décanteur est filtrée et lavée sur un filtre Oliver de 52 m², où l'on obtient un gâteau satisfaisant si le pH est au moins 3,5-4; ce gâteau contient 12-14% Zn total, 1-2% Zn oxyde et 0,1-0,2% Zn sulfate; il représente 0,30-0,32 fois le poids de grillé mis en oeuvre.

8.5.4 PURIFICATION

La purification a lieu en continu dans 2 ou 3 lignes parallèles, contenant chacune 5 cuves de 60 m³. La solution est réchauffée vers 70-80° dans des échangeurs Rosenblatt, puis subit une première purification par addition de tartrate double de K-Sb, de sulfate de cuivre éventuellement (jusqu'à 250 mg/l) et de poudre de zinc atomisée à l'air comprimé. Un premier cément est séparé dans des filtres-presses.

La seconde purification a lieu à 60° avec addition de sulfate de cuivre (50-100 mg/l) et de poudre de zinc. Le cément obtenu ne contient que des traces de cadmium; il est séparé dans des filtres-presses.

Les deux céments sont mélangés; ils titrent alors 10-15% Cd. Ils sont repris dans 2 cuves de lixiviation, où une addition d'électrolyte épuisé et une injection d'air comprimé remet le zinc en solution, laissant un résidu à 40-45% Cu. Dans la solution, on cimente le cadmium par de la poudre de zinc. Le cément de cadmium est remis en solution, la solution est purifiée,

notamment par précipitation de chromate thalleux, et le cadmium est électrolysé dans 3x5 cellules.

8.5.5 ELECTROLYSE

L'électrolyse a lieu dans 6 batteries de 14x7 cellules, soit 588 cellules en tout. Les batteries 1 à 5 sont en cascade.

Chaque cellule contient 40 cathodes de $1,2 \text{ m}^2$, espacées de 75 mm entre axes, et 41 anodes de plomb à 0,75 % Ag. L'électrolyte, à une température de 38-40°, circule au taux de 11 : 1, notamment pour éviter des difficultés de refroidissement en été. La teneur en zinc diminue de 90 g/l, alors qu'elle est initialement à 130-140 g/l.

Avec une densité de courant de 350-450 A/m², on obtient, sous une tension de 3,6 V environ, un rendement de courant toujours supérieur à 90%; en 1977, il a atteint en moyenne 92,7%. La consommation énergétique en basse tension vaut 3110 kWh/t de zinc.

Les concentrés de Salafossa contiennent jusqu'à 2% MgO; pour maintenir la teneur en Mg de la solution vers 17 g/l (à 18 g/l, commencent les problèmes de forte salinité et de diminution de la teneur en zinc), il y a une saignée de solution, qui peut être épuisée électrolytiquement jusqu'à 10 g/l Zn. Une faible addition d'acide crésylique réduit la formation de brouillards acides et l'entraînement de gouttelettes de solution.

L'électrolyse dure 24 h; les cathodes sont dépouillées manuellement, chaque ouvrier enlevant 5,5 t Zn/poste.

8.5.6 FUSION ET COULEE

La fusion des cathodes est effectuée dans deux fours à induction Demag de 40 t chacun, placés en parallèle, et débitant 12 t/h; la consommation de courant vaut 128 kWh/t Zn, le lin-gotage est automatique.

Environ un tiers du zinc est produit à moins de 30 g/t de plomb; ce zinc est partiellement vendu, et le reste sert à la fabrication d'alliages. L'usine est équipée pour produire environ 10 t/coulée de Zalmac 3 (Al-Mg) et 3 t/coulée de Zalmac 5 (Al-Mg-Cu); la production du premier alliage pourrait passer de 6000 t/an à 20.000 t/an.

8.5.7 TRAITEMENT DES RESIDUS

Le traitement thermique des résidus de lixiviation est réalisé dans un cubilot à vent chaud du type Vieille Montagne.

Comme la capacité du cubilot est très supérieure à la production actuelle de résidus (140 t/j), on ajoute 80 t/j de résidus anciens repris aux terrils.

Les résidus courants sont stockés quelques semaines, puis repris avec les résidus anciens et séchés dans un four Büttner. Ce four, de 2,4 m de diamètre et 40 m de longueur, est chauffé à contre-courant par du gaz naturel; on en consomme 100 m³ à 8200 kcal/m³ par tonne d'eau évaporée. Le four peut évaporer 6 t d'eau par heure, avec un maximum de 8 t/h lorsqu'il est chauffé par 800 kg/h de fuel.

Les résidus à 10-15% H₂O sont mélangés à 18% de charbon fin

et 5% d'oxydes recyclés, chauffés à 60-80° par de la vapeur et formés en boudins à 18% H₂O dans une presse à extrusion.

Pour éviter l'éclatement des boudins dans le four, ils sont séchés à moins de 1% H₂O dans un sècheur-tunnel Büttner de 3 m de largeur et 56 m de longueur, divisé en 7 cellules. Il est chauffé par de l'air de récupération des chaudières et du gaz naturel d'appoint, donnant une température de 360°; la température et la pression sont réglées dans chaque cellule.

La charge du cubilot se compose, par exemple, de 2 t de boudins, 380 kg de coke, 140 kg de scorie plombifère (s'il faut améliorer la porosité), 400 kg de CaSO₄ (apporte CaO pour la scorie et S pour la matte) et 80 kg de silice. Le traitement journalier actuel concerne 200 t de matières zincifères et 92-94 t de coke. On souffle 12500 Nm³/h d'air préchauffé à 350-400° et 600 Nm³/h d'oxygène pur.

Au sommet du cubilot, la réoxydation est faite par injection de 23000 Nm³/h d'air secondaire, ce qui donne à l'entrée des chaudières un gaz à 1000°, contenant 8-10% O₂ et 10-15% CO₂. La chaudière de récupération livre à la centrale électrique 26 t/h de vapeur à 500° et 80 ata. Les gaz sortent à 350° et servent au préchauffage de l'air secondaire (à 120°), de l'air de séchage des boudins (à 250°) et de l'air de nettoyage des filtres (à 115°).

Les réchauffeurs d'air sont nettoyés par circulation de granules d'acier, qui sont eux-mêmes débarassés des oxydes par secouage et tamisage.

Les gaz entrent à 120° dans 4 filtres à sacs Pratt-Daniel où 80 à 85% des oxydes sont recueillis. Comme le cubilot est en équilibre de pression, il y a un ventilateur après les réchauffeurs d'air, qui donnent dans les filtres un débit de 0,5 m³/m² et par minute d'un gaz tenant 40-50 g d'oxydes/m³.

Les oxydes précipités dans la chaudière de récupération sont de basse qualité et un tiers est recyclé.

Le cubilot produit également une scorie rejetée et une matte à 50% Fe, 2-3% Cu, 22% S et 2 kg/t Ag. Cette matte est grillée en lit fluidisé et le grillé est envoyé comme fondant à l'usine à plomb de Noyelles-Godault, où il peut remplacer les cendres de pyrite.

8.5.8 LIXIVIATION DES OXYDES

Une composition moyenne des oxydes peut être : ZnO (40-50% Zn), PbSO₄ (20% Pb), 1% Cd, 1% As, 2% Fe, 2% SiO₂, 1% CaO, 0,1-0,2% Ge (récupération de ce métal : 80%).

Les oxydes sont traités dans 4 cuves de 80 m³ par de l'électrolyte épuisé jusqu'à une teneur de 30 g/l H₂SO₄ libre. La pulpe est décantée et filtrée, en laissant un résidu de PbSO₄ contenant 45% Pb, 10% C et 0,05% Ge.

La solution titre 100 g/l Zn, 1 g/l Cd, 0,02 g/l Ge et 1-2 g/l SiO₂ colloïdale, qui est amenée par les oxydes de moindre qualité. La silice colloïdale est floculée en milieu acide à l'aide de Polyox. Après décantation et filtration sur filtre-pressé, on obtient un gâteau à 50% SiO₂, contenant du germanium, qui est recyclé au cubilot.

Dans la solution zincifère, on précipite le germanium par le tannin, on filtre sur filtre-pressé, on lave le gâteau à froid. On sèche le gâteau au four à soles et on le calcine dans 3 petits fours à réverbère en évitant soigneusement la formation de GeO volatil. On récupère ainsi environ 1 t de Ge par mois dans un concentré à 30% Ge.

La solution contient une partie du tannin, soit environ 20% de matières non tanniques, elle est neutralisée par du grillé; après décantation, on obtient un résidu rejeté et une solution qui va à la lixiviation neutre du grillé.

8.5.9 RESULTATS GLOBAUX

L'usine de Crotone devrait être agrandie à 120.000 t/an de zinc pour être normalement rentable. La productivité pourrait encore être améliorée, et en raison du prix spécifique du coke et de la main d'oeuvre, il faut songer au remplacement du cubilot, malgré toutes ses qualités métallurgiques, par un traitement hydrométallurgique du résidu; il faut noter que le rendement d'extraction du zinc devrait dépasser 95% et qu'il est nécessaire de récupérer le plomb et l'argent.

En 1977, la récupération du zinc a atteint 95,7%. Le cuivre des concentrés a été partiellement récupéré dans un ciment (en 1977, 1500 t contenant 236 t Zn et 444 t Cu) et un peu plus de la moitié est passé dans la matte du cubilot.

Le cadmium a été partiellement récupéré dans un ciment traité finalement pour donner du métal électrolytique. Environ la moitié, se trouvant dans les résidus, a été volatilisée avec le zinc.

L'arsenic passe à raison de 20-30% dans les gaz du réacteur à lit fluidisé; il est ensuite bloqué avec Hg et Se, puis précipité à la chaux. L'arsenic passe aussi en partie dans le ciment Co-Ni, et celui qui est contenu dans les résidus se répartit surtout dans la matte (35%) dans $PbSO_4$ (23%) et dans la solution zincifère recyclée (35%); de cette solution, on pourrait éventuellement le précipiter sous forme d'arséniate de fer.

Le cobalt et le nickel se retrouvent aussi finalement dans la matte.

Le plomb est séparé sous forme de sulfate, qui est un produit fortement pénalisé par les fondeurs de plomb.

L'antimoine se comporte comme l'arsenic, mais il est beaucoup moins pénalisé.

Le thallium est éliminé sous forme de chromate thalleux Tl_3CrO_4 , qui peut faire parfois l'objet de ventes.

L'argent est récupéré à 80% dans la matte et est donc envoyé dans une usine à plomb.

Le germanium est précipité en tannate, qui contient 60% de l'alimentation; il entre environ 3 t/mois de Ge au cubilot, 2 t se retrouvent dans les oxydes et environ 1,5 t en solution.

En 1977, le cubilot a traité 63.700 t de charge contenant 8.320 t Zn, 4.300 t Pb, 22,9 t Ag, 263 t Cu, 19,9 t Ge et 40 t Cd.

Le cubilot a produit 12.000 t de matte, contenant 285 t Pb, 20 t Ag et 645 t Cu; 7.000 t de $PbSO_4$ avec 3300 t Pb et 3,4 t Ag; 100.000 m³ de solution avec 7.300 t Zn et 156 t Cd, et enfin 45,8 t de concentré de Ge contenant 10,6 t de germanium.

8.5.10 PROBLEMES PARTICULIERS

La production d'acide sulfurique permet la récupération de 97,3% du SO_2 des gaz; les gaz résiduaux sont évacués par une cheminée de 75 m. Une moitié du mercure passe dans l'acide.

L'autre moitié du mercure est recueillie dans les eaux de lavage des gaz; on précipite les métaux avec de la chaux à pH 9-9,5, pour descendre en dessous de 0,005 mg/l; l'addition de la chaux est réglée automatiquement par un pHmètre. Le précipité est repassé au cubilot. Une récupération séparée

du mercure, qui serait imposée si le cubilot devait être arrêté, peut être réalisée par préfiltration des eaux sur filtre à précouche à 3 atm, ce qui permet de retenir 80-90% du mercure solide ou colloïdal.

Le fluor provoque des corrosions dans la tour de lavage; il est précipité à la chaux, qui donne une teneur minimum de 9 mg/l F dans CaF_2 (limite légale : 6 mg/l).

Le chlore peut être déchargé à la mer sans difficulté; mais on maintient dans les eaux de lavage une teneur inférieure à 2 g/l, pour éviter la corrosion.

Il y a des essais de récupération de l'indium, qui passe entièrement dans les résidus de lixiviation. Au cubilot, il est volatilisé à 70-75% et peut être séparé de la solution de lixiviation des oxydes.

Il est possible que soit installée une station d'épuration des eaux industrielles de Pertusola (chargées en fluor) et de l'usine chimique voisine de Montedison (chargées en phosphate), pour un traitement combiné favorable aux deux usines; il y aurait alors un stockage final de gypse.

8.6 BIBLIOGRAPHIE

BATACCHI, A., et GROTTI, A., (1972)

Stabilimento AMMI per la produzione di piombo e zinco - Porto Vesme - Sardegna, METALLURGIA ITALIANA, novembre, p. 511-528.

BENVENUTI, P., et al., (1977)

Anodo per celle elettrolitiche, Demande de brevet italien 84138 A/77, 3 août.

DE MICHELIS, T., (1974)

Il distacco dello zinco prodotto per elettrolisi, METALLURGIA ITALIANA, n° 3, p. 154-158.

DE MICHELIS, T., et GNESOTTO, F., (1970)

The Porto Marghera electrolytic zinc plant of Monteponi e Montevecchio, AIME WORLD SYMPOSIUM ON MINING AND METALLURGY OF LEAD AND ZINC, vol. II, Extractive Metallurgy, chap. 10, p. 269-307.

D'ESTE, A., et al., (1976)

Ottimizzazioni energetiche ed economiche nell'industria elettrolitica dello zinco, METALLURGIA ITALIANA, n° 7/8, p. 356-360.

D'ESTE, A., et al., (1977)

Elettrolisi dello zinco. Modello statistico dei parametri di processo di una cella industriale, METALLURGIA ITALIANA, n° 4, p. 133-138.

FRENI, E.R., (1965)

Electrolytic lead refining in Sardinia, JOURNAL OF METALS, novembre, p. 1206-1214.

FRENI, E., (1969)

Die elektrolytische Bleiraffination auf der Hütte San Gaudio Monreale der Monteponi und Montevecchio, ERZMETALL, BEIHEFT HYDROMETALLURGIE, p. 35-42.

STRANIERO, D., (1954)

Nossa's unique electrolytic plant extracts zinc from calamine ores, ENG. MIN. J., vol. 155, n° 5, mai, p. 68-72.

CHAPITRE 9

P A Y S - B A S

9.1 USINE A ZINC DE BUDEL, SOCIETE BUDELCO

9.1.1 HISTORIQUE

L'usine néerlandaise de Budel est située au sud-est des Pays-Bas, près de la frontière du limbourg belge, et elle s'étend sur 900 hectares.

Son emplacement fut choisi à cause de la proximité des houillères, de l'abondance de la main d'oeuvre, des excellentes communications par eau et par rail, et surtout à cause de son isolement en un temps où on ne recueillait pas le gaz sulfureux. Fondée en 1892, elle produisait du zinc par le procédé des creusets horizontaux à partir de minerais allemands.

Depuis 1973, l'usine a remplacé ce procédé par un traitement hydrométallurgique produisant du zinc électrolytique.

9.1.2 PRODUCTION

La capacité de production de zinc électrolytique est actuellement de 160.000 t/an et pourrait atteindre à la limite, par addition de deux séries de cuves, 180.000-190.000 t/an. L'usine est alimentée par 39 concentrés différents; la moitié de la quantité totale vient de New Broken Hill, riche en fer et titrant 1% Mn, mais pauvre en Pb et Ag.

Les concentrés de Tara (Irlande), qui commencent à être livrés, sont également pauvres en Pb et Ag.

L'usine peut également produire, à pleine capacité (en t/an) :

cadmium	500	résidus Co	250
acide sulfurique	250.000	résidus Cu	1.000
résidus Pb-Ag	17.000	bioxyde de Mn	3.000

9.1.3 RECEPTION ET STOCKAGE DES CONCENTRES

Les concentrés arrivent du port d'Anvers par péniches ou par trains. Ils sont stockés sur une aire partiellement couverte capable de recevoir 90.000 t, soit 3 1/2 mois de consommation (300000 t/an). Ensuite les concentrés de diverses origines sont mélangés.

9.1.4 GRILLAGE

Le grillage est effectué à 940° dans deux réacteurs à lit fluidisé V.M. Lurgi, ayant chacun une section de 69 m².

Le grillé contient 0,1-0,25% de S sulfure et 2% de S sulfate.

Il est refroidi dans des tubes tournants avant de passer dans un broyeur à boulets; il est ensuite conduit pneumatiquement à la lixiviation ou à un stockage intermédiaire.

9.1.5 EPURATION DES GAZ ET PRODUCTION D'ACIDE SULFURIQUE

Les gaz sont d'abord refroidis dans des chaudières produisant ensemble 40 t/h de vapeur à 46 ata. Ils sont ensuite épurés classiquement par lavage et électroprécipitation dans deux lignes parallèles.

Le débit gazeux est d'environ 100.000 Nm³/h à 8% SO₂, correspondant à une capacité de 1000 t/j d'équivalent d'acide sulfurique à 100%. Le rendement de conversion SO₂-SO₃ est de 99,5% et celui de l'absorption de SO₂, 99,97%, ce qui correspond à 120 kg/h de SO₂ dans les gaz résiduaux, ou 1,3 g SO₂ et 0,1 g SO₃ par Nm³. La cheminée a 68 m de hauteur, ce qui donne un maximum de 250 µg de SO₂ par m³ au niveau du sol, teneur acceptable en milieu rural.

9.1.6 LIXIVIATION

La lixiviation est effectuée en continu dans un processus en deux stades : neutre d'abord, puis acide à chaud.

A. Les concentrés grillés sont lixiviés par de l'électrolyte épuisé dans 6 cuves de 90 m³ chacune, munies d'agitateurs. Les débits de concentré et d'électrolyte sont réglés automatiquement pour maintenir un pH final de 5,2 qui assure l'élimination du fer et de l'arsenic des solutions. Le grillé est alimenté dans la première et la troisième cuve, et Fe⁺⁺ est oxydé par l'air. A ce stade, on dissout 65 à

72% du zinc, mais on préférerait 80% pour diminuer la quantité de sousverse à la décantation.

B. La sousverse des trois décanteurs de 21 m de diamètre est conduite dans quatre cuves de 90 m³ chauffées à la vapeur. On y ajoute de l'acide sulfurique concentré pour atteindre 50 g/l H₂SO₄ dans la dernière cuve. Tous les métaux utiles sont ainsi extraits à l'exception du plomb et de l'argent qui restent avec la gangue des concentrés. La solution obtenue contient 20 g/l Fe, qui est précipité en jarosite par addition de grillé et de NH₃ (2000-3000 t/an); la formation d'une jarosite sodique serait plus coûteuse; il faut compter sur une consommation d'alcalin égale à 10% du fer précipité. Après décantation, la solution ne contient plus que 1 g/l.

La séparation solide-liquide a lieu dans quatre décanteurs de 21 m de diamètre, suivis de sept filtres à tambour de 50 m² de surface filtrante.

Le gâteau des filtres, qui est un résidu mixte, est envoyé dans des bassins de stockage.

9.1.7 SAIGNEE DE SOLUTION

La solution de surverse de la précipitation de la jarosite subit une saignée pour le contrôle des teneurs en Mn et Mg; cette saignée est remplacée par de la solution sulfurique fraîche.

On précipite d'abord un sulfate basique de zinc qui est recyclé à la précipitation de la jarosite; les autres métaux lourds, dont Mn et Mg, sont ensuite précipités sous forme d'hydroxydes qui sont stockés. La solution finale est rejetée, bien qu'elle contienne un peu trop de NH₃ (>5 mg/l, qui est la limite admissible).

9.1.8 PURIFICATION

La solution neutre, qui contient 300 à 800 mg/l de cuivre et de cadmium, et 40 à 60 mg/l de cobalt, est purifiée en deux stades par un procédé V.M. modifié.

Le zinc cémentant était à l'origine de la "blue powder" achetée très cher; on l'a remplacé par du zinc atomisé fabriqué sur place, mais la consommation a atteint 140% de la précédente, qui était de l'ordre de 60 kg par tonne de zinc; la consommation a été ramenée à son niveau antérieur en augmentant l'addition de Sb_2O_3 et $CuSO_4$ à la purification chaude. Il semble que les phénomènes de cisaillement soient importants pour améliorer les contacts entre poudre de zinc et solution (lit fluidisé, hydrocyclone, pompe centrifuge).

Après filtration, les ciments sont retraités pour donner du cadmium électrolytique et des résidus cuprifères et cobaltifères.

La solution purifiée tient 0,2 mg/l Cu et Cd, 0,2-0,3 mg/l Co et < 10 mg/l Sb (si possible, < 5 mg/l). La solution est refroidie, en tentant de précipiter sélectivement le gypse pour éviter les nettoyages coûteux. Elle est ensuite stockée dans trois cuves de 1000 m^3 .

9.1.9 ELECTROLYSE

La halle d'électrolyse est conçue suivant le schéma V.M.; toutes les opérations sont sous contrôle d'un ordinateur. La halle d'électrolyse comporte 378 cellules, en 14 séries de 27 cellules. Chaque cellule contient 44 cathodes d'aluminium de $2,6\text{ m}^2$ et 45 anodes en plomb.

La solution alimentée contient 135 g/l Zn, 10 g/l Mg, 10 g/l Mn; l'abondance de Mn oblige à un nettoyage fréquent des anodes. La densité de courant maximale est 450 A/m^2 , et la consommation électrique varie de 3.000 à 3.400 kWh/t Zn, suivant la densité de courant appliquée. Le rendement de courant moyen est 90%; cependant, à cause des fortes teneurs en Mn et Mg, on constate qu'il faut fortement épuiser la solution et l'on travaille en deux stades :

10 rangées de cuves primaires : sortie à 153 g/l H_2SO_4 et 46 g/l Zn
rendement de courant : 90,5-91,3%.

4 rangées de cuves secondaires : sortie à 172 g/l H_2SO_4 et 33 g/l Zn
rendement de courant : 85 à 87%
supplément de 50 à 100 kWh/t Zn.

Pour maintenir la température à 38° , l'électrolyte est pompé dans des tours de refroidissement au débit de $2500 \text{ m}^3/\text{h}$, soit 14 fois le débit d'alimentation ($180 \text{ m}^3/\text{h}$).

La densité de la solution est importante : si elle est basse, il y a moins de dendrites; on applique une formule empirique :

$$\text{densité de solution} + \text{g/l acide} \leq 1404$$

Le cycle de dépôt dure 48 h; chaque cathode porte alors 45 kg de zinc. Il y a 4 machines à peler, chacune étant théoriquement capable de traiter 220 cathodes/heure, soit plus de la moitié des 9.000 cathodes/jour qui assurent la production de 160.000 t/an de zinc.

9.1.10 FUSION ET COULEE

Les cathodes sont fondues dans deux fours Demag à induction, chacun possédant 6 inducteurs de 350 kW et une capacité de 18

t/h, avec une consommation de 110 kWh/t de zinc fondu.

La coulée a ensuite lieu, soit en lingots normaux de 25 kg, soit en lingots Jumbo de 800 à 1500 kg; 35.000 t/an de zinc liquide peuvent être transférés dans une autre partie de l'usine, pour laminage, fabrication de zamak et atomisation.

9.1.11 PROBLEMES D'ENVIRONNEMENT

- A. Le stockage des concentrés devrait être entièrement couvert pour éviter les éboulements de talus en cas de fortes pluies, et les poussières par temps sec.
- B. Il n'y a pas de problème avec les gaz de grillage, sauf la précipitation de Hg et Se qui se retrouvent dans les petites eaux.
- C. La jarosite, qui a subi une lixiviation de 10 heures à 50 g/l H_2SO_4 peut être considérée comme inattaquable par les agents atmosphériques. Elle titre 25-30% Fe, 1-1,5% Zn insoluble, 1% Zn soluble et tous les métaux lourds (le germanium est cependant mal retenu par la jarosite); le retraitement de la jarosite permettrait au mieux de les concentrer. La jarosite est stockée dans 12,5 Ha de bassins isolés par des feuilles de plastique. On cherche des utilisations pour ce matériau.
- D. Toutes les eaux résiduaires de l'usine, où existent de nombreux points de contrôle, sont neutralisées à la chaux, ce qui abaisse la teneur en zinc en dessous de 1 mg/l, mais les eaux d'infiltration font monter la teneur dans le récepteur à 3 mg/l ($300 m^3/h$, soit 50 kg de zinc par jour).
- E. Les ciments Cu-Cd sont lixiviés; un résidu titrant 60% Cu, 2% Cd et 5% Zn est vendu. La solution à 20 g/l Cd est cimen-

tée par le zinc; ce cément est redissous dans l'électrolyte cadmifère épuisé, et la solution purifiée, tenant 100 g/l Cd, est électrolysée dans 6 cellules "jumbo" de 110-120 m²/cellule, sous 40-50 A/m². Le pelage est manuel.

F. Le cément de cobalt est vendu.

G. Le bioxyde de manganèse gratté des anodes est stocké.

H. Les crasses des fours de refusion sont séparées :

- 1) les oxydes vont au grillage, où le chlore est volatilisé, puis recueilli dans les petites eaux; les eaux résiduaires sont alors trop riches en chlore;
- 2) le métal est recyclé, sauf une faible partie (1/2% de la production) qui est retraitée par la Société REZINAL.

9.2 BIBLIOGRAPHIE

CALLOT, F., (1974)

La nouvelle usine à zinc de Budel (Pays-Bas), INDUSTRIE MINERALE, novembre, p. 511-517.

MINING MAGAZINE, (1974)

Electrolytic zinc production at Budel, juin, p. 416-429.

VAN LIEMPT, A.R., (1974)

Besondere Merkmale der Bäderhalle der im Bau befindlichen niederländischen Zinkelektrolyse in Budel, ERZMETALL, vol. 27, n° 2, février, p. 96-97.

TROISIEME PARTIE

**PROCEDES ACTUELS DE VALORISATION
DES DECHETS ET RESIDUS**

PROBLEMES POSES

CHAPITRE 10

DERIVES DE LA METALLURGIE DU ZINC

10.1 GAZ ET POUSSIÈRES DU GRILLAGE DES BLENDES EN LIT FLUIDISÉ

10.1.1 SO_2 ET SO_3

Toutes les usines de la Communauté qui effectuent le grillage des blendes en lit fluidisé transforment SO_2 (et SO_3) contenu à raison de 8 à 10% dans les gaz, en acide sulfurique par le procédé de contact avec catalyse.

Certaines usines ont adopté la simple catalyse dont le rendement de transformation de SO_2 est de l'ordre de 98,5%, et d'autres, la double catalyse dont le rendement est de l'ordre de 99,5%. Le choix dépend des prescriptions légales qui, par exemple, sont plus draconiennes en France et en R.F.A. qu'en Belgique; il dépend également de la position géographique des usines dans des zones rurales ou urbaines. En effet, l'anhydride sulfureux non transformé en acide sulfurique est généralement renvoyé à l'atmosphère par la cheminée.

Certaines usines étudient de nouveaux catalyseurs susceptibles d'améliorer le rendement.

Mais le problème réside beaucoup moins dans le rendement obtenu en régime, qui est généralement satisfaisant, que dans l'arrêt et la remise en marche des installations qui provoquent pendant 8 à 10 heures d'intenses dégagements de gaz. De tels arrêts accidentels peuvent intervenir jusqu'à 10 à 15 fois par an.

Une solution au problème de l'émission de SO_2 dans l'atmosphère a été mise au point à l'usine de Viviez de la Sté VIEILLE MONTAGNE. Cette solution, qui a été brevetée, consiste à traiter à la chaux les gaz qui sortent de la fabrication de H_2SO_4 . La chaux utilisée sert ensuite à la neutralisation des eaux de lavage employées avant la catalyse, si bien que sa consommation n'est nullement excessive. Ce procédé assure un rendement de près de 100% en régime et réduit, dans des proportions très considérables, les émissions de SO_2 provoquées par les arrêts accidentels.

Description du procédé de Viviez

L'absorption du SO_2 résiduaire des gaz est réalisée par utilisation de chaux, ce qui présente l'avantage de donner lieu à la formation d'un sulfite fortement insoluble, tout en laissant la possibilité de choisir un pH suffisamment basique pour obtenir une teneur en SO_2 résiduelle très basse avec un très bon rendement d'utilisation de la chaux.

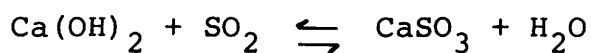
L'emploi du sulfite de calcium (malaisé à décomposer) pour la neutralisation des eaux acides provenant du lavage des gaz avant catalyse et appelées "petites eaux" a permis de retrouver les avantages du réactif recyclable.

En effet :

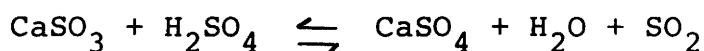
- on peut déplacer le SO_2 du sulfite par le H_2SO_4 des "petites eaux" et ainsi le récupérer économiquement et améliorer le rendement de la catalyse;
- la quantité de calcium nécessaire à la neutralisation de H_2SO_4 est d'abord utilisée pour absorber le SO_2 qui est ensuite dégagé.

En résumé, on obtient deux équilibres :

- absorption de SO_2 :



- déplacement de SO_2 :



Le premier équilibre évolue favorablement à $\text{pH} \pm 10$ et à basse température, le second équilibre à $\text{pH} 2$ à 3 et à température élevée. De plus, il convient d'avoir une suspension de CaSO_3 aussi concentrée que possible et de limiter à $\pm 5\%$ les concentrations en SO_2 des gaz.

Les conditions dans les laveurs de gaz doivent être judicieusement choisies pour éviter les problèmes d'encrassement par la formation de sels incrustants. Les modifications à apporter à la cuve classique de neutralisation des effluents liquides sont mineures.

La figure 39 montre l'emplacement de l'absorbeur dans le circuit de grillage et la figure 40 donne un schéma du procédé de l'usine de Viviez.

Le procédé comporte :

- la préparation du lait de chaux

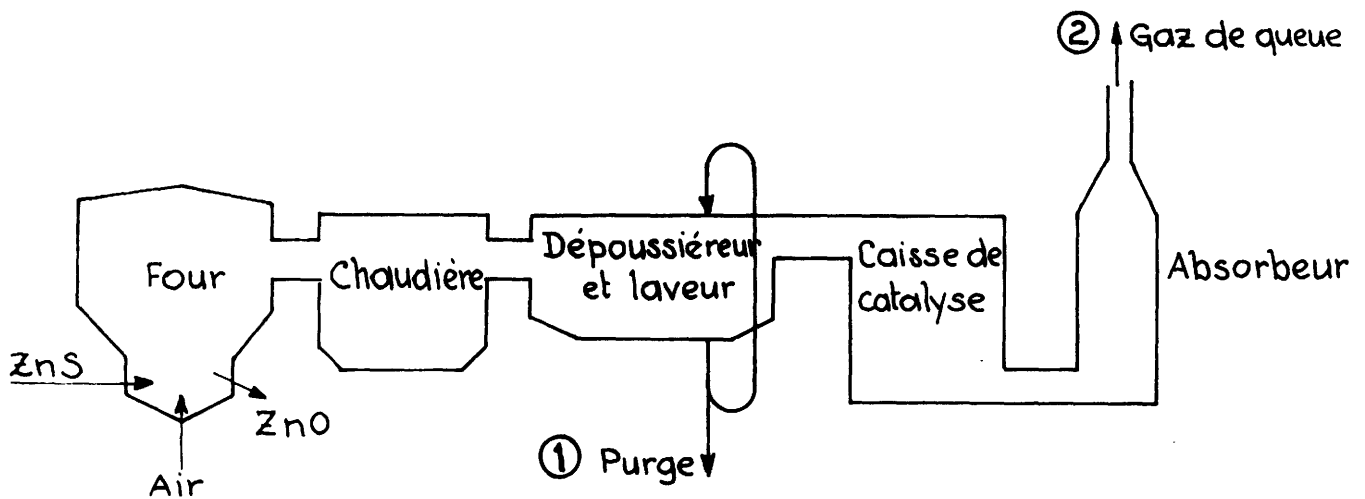
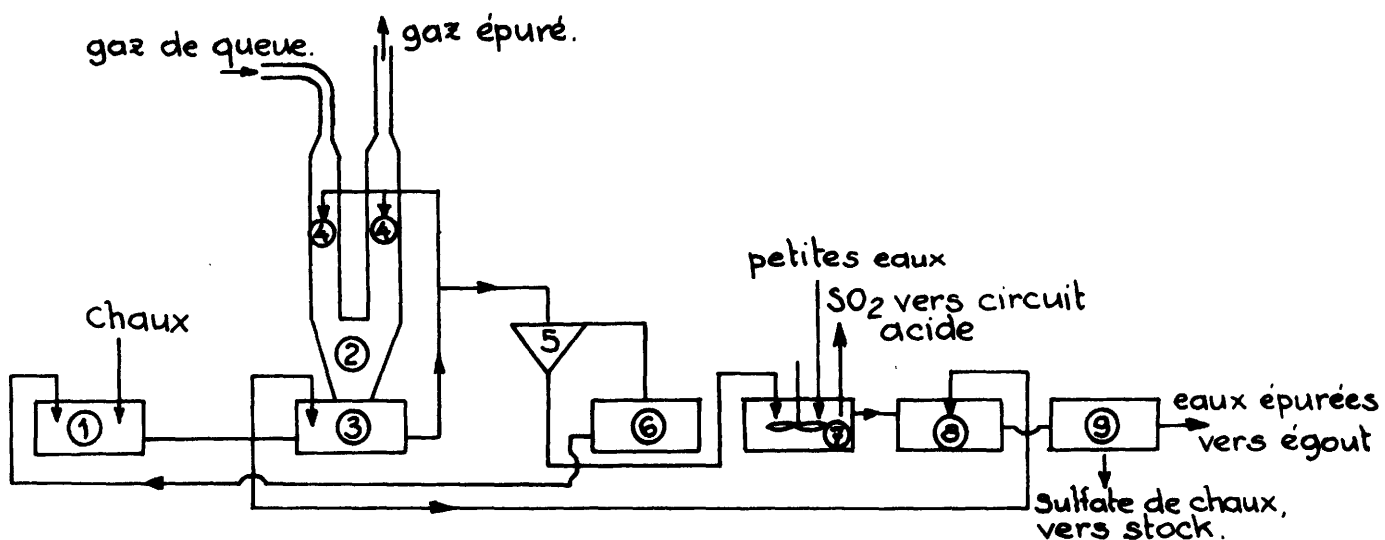


Fig.39 Emplacement de l'absorbeur de SO_2 dans le circuit de grillage de Viviez.



1. Préparation lait et chaux
2. Absorbeur à SO_2
3. Cuve de roulement
4. Pulvérisation lait de chaux
5. Décanteur
6. Cuve overflow
7. Cuve de réaction.
8. Cuve de neutralisation
9. Filtre ou décanteur

Fig.40 Circuit du procédé d'absorption du SO_2 de l'usine de Viviez.

- l'absorption du SO_2 des gaz de queue dans deux tours de 2,5 m de diamètre et 6 m de haut; ces tours sont munies d'une rampe d'arrosage pour favoriser le contact entre les phases gazeuse et liquide;
- un décanteur qui sépare une pulpe épaissie de sulfite de chaux et de l'eau qui est recyclée à la préparation du lait de chaux;
- la régénération du SO_2 par mélange avec les "petites eaux" acides; cette régénération est obtenue par réglage du pH et par injection d'air pour dégazer la solution et donner un mélange à 5% SO_2 qui est injecté dans le circuit d'acide sulfurique;
- la neutralisation finale de la solution avec précipitation du fluor et des métaux lourds par hydrolyse;
- la décantation des résidus avec envoi des boues à la décharge et rejet du liquide clair.

Le rendement d'absorption d'un tel système est de l'ordre de 85-90%, maintenant sans difficulté la teneur en SO_2 à la cheminée en dessous de 300 ppm.

L'installation est en outre capable d'absorber les surcharges momentanées, en particulier lors des démarrages après arrêt.

La consommation d'eau pour le lavage de l'absorbeur et dans les presses-étoupes des pompes ne dépasse pas 4-5 m³/h dont la moitié est rejetée dans l'atmosphère avec les gaz épurés, le reste étant rejeté avec "les petites eaux".

La consommation d'énergie électrique est limitée aux moteurs des pompes. Les rendements en chaux varient entre 90 et 95%; la même chaux servant à la fois à l'absorption de SO_2 et à la neutralisation des "petites eaux", le supplément de chaux nécessaire pour traiter les gaz n'est que de 40 à 50%.

L'installation ne requiert pas de personnel supplémentaire : le conducteur de la catalyse la prend aisément en charge.

Les rejets liquides sont très purs : les teneurs en métaux lourds et en fluor sont de l'ordre de mg/l.

10.1.2 CHLORE ET FLUOR CONTENUS DANS LES GAZ DE GRILLAGE

Le chlore et le fluor contenus dans les gaz doivent être captés dans la solution utilisée au lavage humide des gaz.

Ce captage ne pose pas de problème pour Cl, mais exige pour F, dans de nombreuses usines, une tour de lavage spéciale à empilage de plateaux en silice ou en graphite. Seules les usines qui grillent des minerais très pauvres en fluor peuvent se passer de cette tour appelée "piège à fluor".

Lors de la neutralisation à la chaux des eaux de lavage acides, le chlore donne lieu à la formation de CaCl_2 soluble mais inoffensif, et le fluor donne lieu à la formation d'un précipité de CaF_2 . L'eau résiduaire ne peut contenir plus de 7 mg/l de F et certaines usines étudient, en stade pilote, les moyens d'empêcher sa redissolution à pH 9-10. Les teneurs résiduairees en Cl et en F dans les gaz de cheminée sont minimales et ne posent pas de problème dans les usines de la Communauté.

10.1.3 MERCURE ET SELENIUM VOLATILISES AU GRILLAGE

Le mercure et le sélénium sont volatilisés lors du grillage ; ils sont à l'état de vapeur métallique dans les gaz chauds et précipitent lors de leur lavage.

Le mercure constitue ainsi des accrétions et des dépôts, dans les tours de lavage, à l'état métallique ou à l'état de sélénure de mercure; une autre partie passe sous forme de suspension dans les eaux de lavage et enfin une troisième partie polluée l'acide sulfurique, jusqu'à des teneurs pouvant atteindre 10-15 g/t.

Ainsi, une partie du mercure et du sélénium peut être récupérée dans le résidu d'une filtration des "petites eaux" préalable à la neutralisation. De nombreuses usines qui traitent des charges pauvres en Hg et qui refusent même l'achat des minerais mercurifères, ne procèdent ni à la valorisation de Hg et de Se, ni à l'épuration de l'acide sulfurique.

Certaines usines procèdent à la filtration des eaux de lavage avant neutralisation et à la récupération des dépôts de Hg et Se, mais sans épurer leurs acides. Les résidus mercurifères ainsi obtenus sont stockés en vue d'une valorisation ultérieure ou revendus à des usines spécialisées dans la production de mercure, sauf à l'usine d'Overpelt de M.H.O. qui en récupère quelques tonnes par an par distillation de ces résidus. Le mercure ainsi obtenu est très pur (>99%).

Une véritable valorisation du mercure ; avec épuration de l'acide n'est réalisée dans la Communauté qu'à l'usine de NORDENHAM de Preussag-Weser-Zink qui utilise le procédé Boliden-Nordenham où les gaz sont traités avant fabrication de H_2SO_4 .

10.1.4 METAUX LOURDS NON CAPTES LORS DU DEPOUSSIÉRAGE A SEC

Certains composés des métaux lourds sont volatilisés au grillage, ou sont entraînés comme poussières par le courant gazeux; ces métaux ne subsistent donc qu'en proportion minime dans les gaz après dépoussiérage à sec.

Ces métaux lourds sont principalement le plomb, qui reste insoluble à l'état de $PbSO_4$ dans les eaux de lavage acide, et le zinc, le cadmium et l'arsenic qui sont solubilisés dans ces eaux, puis précipités avec $CaSO_4$ lors de la neutralisation. $PbSO_4$ est recueilli avec Hg et Se dans les usines qui filtrent

les eaux avant neutralisation; Zn, Cd et As précipités avec le gypse sont en teneur minime dans ce résidu et leur valorisation ne pourrait présenter un intérêt que comme sous-produits de l'épuration éventuelle du gypse; ils n'ont plus aucun caractère de toxicité.

10.1.5 *GYPSE RESULTANT DE LA NEUTRALISATION A LA CHAUX DES "PETITES EAUX*

Les eaux de lavage des gaz de grillage sont relativement acides : 20 g/l et plus de H_2SO_4 . Leur neutralisation consomme environ 700 t/an de chaux pour une fabrication de 100.000 t/an de H_2SO_4 . Le résidu de gypse ou sulfate de chaux hydraté est dès lors assez considérable et peut atteindre 2500 t/an dans certaines usines.

Ce résidu recueilli sous forme de boues sèche très mal. Certaines usines le stockent dans des aires d'épandage sur du sable, ou dans des bacs où il sèche au soleil; d'autres usines le filtrent et obtiennent un gâteau solide qui est mis au ter-til.

Aucune usine, actuellement, ne cherche à valoriser ce gypse sous forme de plâtre, de modérateur de prise de ciment ou de matériau de remblai à cause de sa très faible valeur commerciale. On rappellera que les métaux lourds qui sont sous forme d'hydroxydes dans le gypse sont totalement inoffensifs.

10.1.6 *EAUX RESIDUAIRES OBTENUES APRES DECANTATION, FILTRATION OU EPANDAGE DU GYPSE*

Les eaux résiduaires sont très pauvres en métaux, dont les teneurs sont même souvent inférieures à celles de l'eau du

réseau hydrographique. Ces eaux peuvent être recyclées mais la plupart des usines les rejettent sans épuration supplémentaire sauf parfois une légère réacidification quand leur pH est trop élevé (9 à 10). Elles contiennent du CaCl_2 inoffensif, moins de 7 mg/l de F (sous forme de CaF_2) et moins de 1 mg/l de Zn.

10.2 RESIDUS DES LIXIVIATIONS AU PROCÉDE JAROSITE

Ces résidus sont au nombre de deux : le résidu plombo-argentifère et le résidu de jarosite riche en fer.

10.2.1 RESIDU PLOMBO-ARGENTIFERE

La destination logique de ce résidu est le four à plomb, bien que sa haute teneur en sulfates et sa collecte sous forme de boues soient des facteurs défavorables.

La qualité du résidu plombo-argentifère varie fortement d'une usine à l'autre.

Ainsi, l'usine de Prayon, où l'attaque acide est très poussée et où la neutralisation est réalisée avec du supergrillé, obtient un résidu très pauvre en zinc (1,5% dont 0,3-0,4% de Zn soluble) et riche en plomb (40-42%) et en argent. Ce résidu est filtrable et donne un composé aggloméré que l'on peut pelletter sans difficulté. La vente de ce résidu aux usines à plomb n'a pas posé de problème jusqu'à présent. L'usine de Nordenham produit également un résidu plombeux qui est traité dans une usine à plomb du même groupe industriel.

Le résidu plombeux obtenu à l'usine d'Auby est davantage pollué par de la jarosite; il est moins riche en plomb (10 à 20%) et en argent (1200 g/t) mais il contient du fer (15 à 20%) et assez bien de zinc (6 à 7%) provenant des ferrites contenues dans le grillé dérouté à la neutralisation. Actuellement, l'usine d'Auby stocke ce résidu mais a d'ores et déjà décidé un relavage acide qui sera mis en route en 1978.

Elle espère produire ainsi un résidu à 25-30% Pb et à faible teneur en zinc qu'en un premier stade elle s'efforcera de revendre aux usines à plomb.

On étudie également les possibilités de flottation du résidu mais les résultats obtenus jusqu'à présent sont nettement moins favorables que ceux qui sont obtenus par le procédé goethite : les récupérations en Pb et Ag seraient de l'ordre de 40 à 60% au lieu de 85-90% au procédé goethite.

Quant à l'usine de Budel qui améliore son rendement en zinc en recyclant la jarosite dans une attaque acide de 10 h, elle obtient des résidus pollués qu'elle stocke avec la jarosite. Les bassins de stockage sont les mêmes que ceux de la jarosite et de la goethite et seront décrits par après.

La quantité des résidus plombeux obtenus varie suivant la teneur en plomb du minerai traité et suivant la teneur en plomb de ce résidu mais, en général, elle est de l'ordre de 10.000 à 12.000 t par 100.000 t de zinc produit.

10.2.2 RESIDU FERRUGINEUX DE JAROSITE

Le résidu ferrugineux de jarosite constitue le problème majeur des résidus obtenus en hydrométallurgie du zinc.

Il est produit à raison d'environ 40.000 à 50.000 t par 100.000 t de zinc. Sa teneur en fer est de l'ordre de 30% sa teneur en zinc est de 2 à 3% et celle du soufre sulfaté de 11%. Il retient 95% du fer du minerai. Il contient également de très nombreuses impuretés comme l'arsenic, l'étain, le cobalt, le nickel, le manganèse, le germanium, etc.

Après filtration, ce résidu se présente sous forme de boues à 40% d'eau. Les usines qui disposent d'aires d'épandage les utilisent pour entreposer ce résidu mais en imperméabilisant la zone de stockage avec des feuilles de plastique (PVC) suivant un procédé qui sera décrit pour le résidu de goethite. Bien que cette isolation paraisse superflue, les résidus ne pouvant plus être attaqués ni solubilisés par les agents atmosphériques, cette mesure est rendue obligatoire par les autorités à cause de la présence d'éléments toxiques comme As, Zn et Cd, etc.

L'usine de Datteln mélange les résidus plombés et la jarosite et les vend à l'usine de D.K.H., du même groupe, qui réalise non seulement la récupération des métaux non ferreux des résidus mais aussi celle du fer. Cette solution rationnelle est cependant peu économique et n'est possible qu'entre usines appartenant au même groupe industriel. Elle permet cependant d'admettre des teneurs élevées en zinc dans les résidus ($\pm 10\%$) ce qui facilite les opérations de lixiviation.

L'usine de Prayon a été contrainte de trouver une solution au problème des boues de jarosite car elle ne disposait pas d'aires d'épandage. Elle a d'abord créé une usine de traitement de la jarosite pour production d'un oxyde de fer à commercialiser comme pigment. Mais le produit obtenu est de qualité médiocre et ne peut guère être utilisé que pour colorer le béton, le tarmac ou les briques.

L'usine de Prayon a alors développé un procédé original qu'elle a fait breveter sous le nom de "jarochoaux" et qui transforme la jarosite en un composé aggloméré qu'on peut stocker en terril sans aucun risque de contamination du sol sous-jacent mais qu'on pourrait également utiliser comme matériau de remblai.

Description du procédé "Jarochoaux"

Ce procédé consiste en un traitement à la chaux de la jarosite après une filtration qui donne un gâteau à 35% d'humidité. La quantité de chaux nécessaire est de 8 à 10% du poids de jarosite. Les effets de l'incorporation de chaux à la jarosite sont de deux ordres :

- les effets chimiques qui comportent un dégagement de vapeurs ammoniacales et une insolubilisation par la chaux des métaux lourds de la jarosite : Fe, Zn et Mn sont insolubilisés à plus de 90%, Cu et Cd dans une proportion un peu inférieure;
- les effets physiques qui donnent une consistance solide à la jarosite et lui font perdre son caractère thixotropique.

Après ce traitement, les essais mécaniques ont montré que la jarochoaux pouvait être utilisée telle quelle comme remblai, que son taux d'humidité naturel permettait un compactage avec les engins courants et, qu'après compactage, on pouvait l'utiliser comme sous-fondation.

Le schéma général de traitement est donné à la figure 41.

Le gâteau de jarosite évacué à l'usine à zinc est repulpé pour en faire une bouillie à 50 g/l de solides.

Cette bouillie est envoyée dans un décanteur où on peut accélérer la sédimentation par ajout de flocculant.

La sousverse du décanteur est à \pm 200 g/l de solides, elle est pompée en continu vers des filtres-presses travaillant de manière alternative.

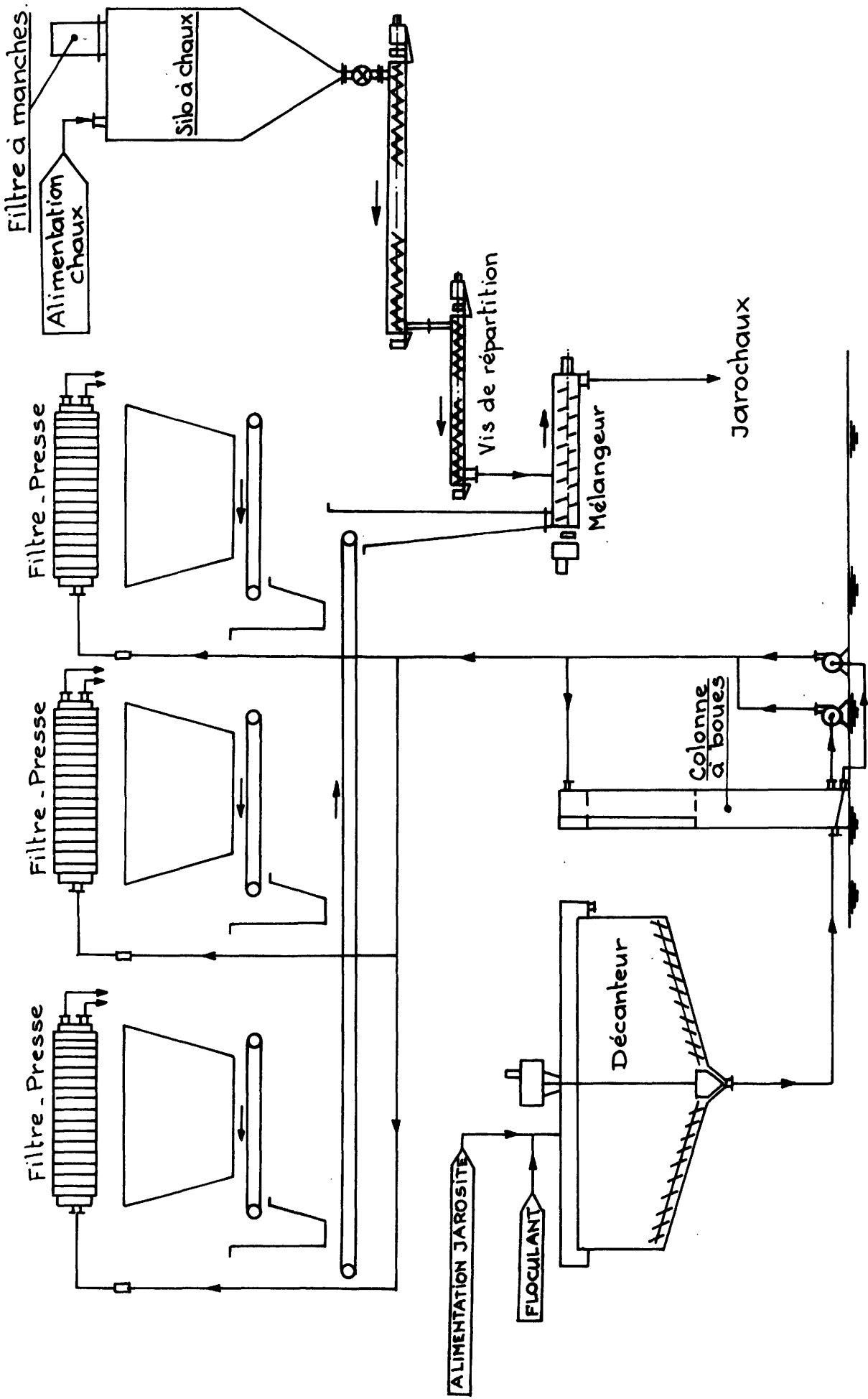


Fig41 Rheogramme du procédé "Jarochaux".

La surverse est envoyée dans un bassin d'où l'eau est recyclée pour le lavage des toiles des filtres à jarosite.

Après chaque cycle de filtration, une injection d'air à 2 kg/cm² termine le séchage des gâteaux avant débâtissage.

L'humiditié de la jarosite est alors de 35%; cette dernière est alimentée en continu par une courroie transporteuse vers le malaxeur qui reçoit également la chaux vive pulvérulente.

La chaîne d'alimentation de cette chaux comprend un silo équipé d'un système de fluidisation et d'un filtre à manches.

A la base du silo, un distributeur alvéolaire alimente la chaux via une vis d'Archimède, vers une vis de répartition dont le but est de réaliser une distribution judicieuse de la chaux afin de rendre aussi homogène que possible son mélange avec la jarosite.

Dans le malaxeur se déroule la décomposition partielle de la jarosite comme en témoigne les odeurs ammoniacales qui s'en dégagent.

A la sortie du malaxeur, le mélange a une consistance "terreuse" qui permet son évacuation par courroies, camions, etc.

Après des tests sévères de mise en solution de la jaro-chaux, on a trouvé les quantités solubilisées suivantes en mg/l :

Zn : 9 Fe : 1 Cu : 3 Cd : 1 Mn : 0,5 Pb : 1,2 As : 0,05
Hg : 0,3 Tl : 1

soit des teneurs plus de 100 fois inférieures aux limites imposées par la législation belge. On a également trouvé 830 mg/l S et 36 mg/l N ammoniacal.

En 1976, le coût du procédé était de l'ordre de 280 FB/t dont la moitié pour la chaux.

On notera à ce sujet que le coût du traitement par l'usine D.K.H. des résidus plombés et ferrugineux est de 17 DM/t d'investissement et de 20 DM/t de frais opératoires.

Par ailleurs, le coût de la création d'aires d'épandages imperméabilisées avec des recouvrements plastiques est également loin d'être négligeable; rien que pour les feuilles de plastique, il faut plusieurs millions de FB par an aux usines qui ont choisi cette solution.

10.3 RESIDUS DE LIXIVIATIONS AU PROCEDE GOETHITE

Ces résidus sont généralement au nombre de trois : le résidu plumbeux, le résidu de soufre et le résidu ferrugineux de goethite, sauf à l'usine de Viviez où le soufre passe dans le résidu plumbeux.

10.3.1 RESIDU PLOMBO-ARGENTIFERE

Ce résidu diffère du résidu analogue obtenu avec le procédé à la jarosite en ce qu'il n'est pas pollué par des composés ferrugineux.

Il ne contient que 3 à 5% de fer et il est généralement plus riche en plomb : 25 à 30%. Sa teneur en zinc varie de 1 à 3%, sa teneur en soufre total est de 15 à 20%.

L'usine de Balen a mis au point la flottation sélective de ce résidu.

Au premier stade de la flottation, elle obtient un concentré argentifère à 1,5-2% Ag, 5% Pb et très riche en S (50%) avec un rendement en argent de l'ordre de 90-95%.

Au second stade, elle obtient un concentré de plomb à 50-55% Pb avec une récupération de l'ordre de 85%.

Ces deux concentrés sont vendus aux usines à plomb et à métaux précieux. Le rejet de ces flottations ne contient plus guère que les éléments de la gangue, la silice et le calcium sous forme de CaSO_4 . Après neutralisation, ces derniers résidus ne présentent plus aucun caractère toxique : ils peuvent être stockés dans des fosses non imperméabilisées et l'eau peut être recyclée.

L'usine de Viviez, qui dépend également de la Sté VIEILLE MONTAGNE, adoptera cette solution dès 1978; en attendant, elle garde les résidus plumbeux en réserve.

L'usine d'Overpelt, qui appartient à la Société M.H.O., comme l'usine à plomb de Hoboken, a évidemment plus de facilité pour faire accepter son résidu plombeux sans concentration. Elle est cependant obligée de le filtrer, de le laver pour récupérer le zinc soluble, de le sécher au four rotatif et de le granuler avant de l'expédier à Hoboken où il est traité sur bande d'agglomération.

10.3.2 RESIDU DE SOUFRE

Le résidu de soufre est obtenu dans la phase de réduction du sulfate ferrique en sulfate ferreux par addition de minerai cru riche en ZnS.

Ce résidu contient 50% de soufre total, dont 35% de soufre élémentaire, 8-15% Zn et 7-8% Fe.

Il est décanté, filtré et recyclé au grillage où il est directement pompé dans le lit fluidisé.

10.3.3 RESIDU DE GOETHITE

Le résidu de goethite est plus riche en fer (40-42%) que le résidu de jarosite. La quantité produite est donc légèrement plus faible que celle de jarosite pour une même production de zinc : 40 à 50.000 t/an pour 100.000 t de zinc produite.

La goethite contient aussi 6-7% Zn, ce qui est généralement supérieur à la teneur de la "jarosite", et les éléments qui accompagnent le fer (As, Ge, Sn, etc).

Les trois usines de la communauté qui ont adopté le procédé goethite l'évacuent vers des aires d'épandage après décantation et filtration qui laisse un gâteau contenant encore 40% d'humidi

Les aires d'épandage doivent être protégées par des feuilles imperméables et un exemple significatif de réalisation de ces bassins a été donné précédemment dans la description de l'usine d'Overpelt de la Société M.H.O.

0.4 RESIDUS DE LIXIVIATION TRAITES PAR VOIE SECHE

Ces résidus qui n'ont pas subi de "hot leach" contiennent de 10 à 20% de zinc, le plus souvent \pm 18% et 3 à 7% de plomb. On notera que, pour des raisons géographiques, une usine (Ponta Nossa) les stocke, tels quels, dans une zone d'épandage.

0.4.1 TRAITEMENT AU FOUR WAELZ

Le traitement au four Waelz permet de récupérer 85 à 90% du zinc et 95 à 98% du plomb des résidus sous forme d'oxydes à environ 55% Zn et 15-20% Pb. Ces oxydes sont densifiés, déplombés, puis lixiviés pour zinc. Les résidus du four Waelz sont pauvres en zinc et en plomb mais ils contiennent l'argent et le cuivre qui n'a pas été solubilisé. Ces résidus sont solides et peuvent être stockés en terril ou servir de remblai. Le défaut du Waelz, outre des frais d'investissement très élevés, est de consommer beaucoup de charbon. L'opération n'est dès lors rentable que pour le traitement des résidus avec des calamines riches; la mise de charbon ne dépasse pas, dans ce cas, 20% tandis que le traitement des résidus seuls en exigerait beaucoup plus.

10.4.2 *TRAITEMENT AU CUBILOT OU AU FOUR HELLWIG*

Le traitement des résidus au cubilot et au four Hellwig permet des récupérations en zinc et en plomb analogues à celles du four Welz dans des oxydes similaires. Il présente en outre l'avantage de donner une matte contenant le cuivre et l'argent et une scorie liquide. Après granulation, cette scorie convient au sablage car la silice qu'elle contient est combinée et ne présente plus de risque de silicose; elle peut également servir de remblais et ballasts. La matte est évidemment revendue aux usines à cuivre. Mais ces traitements sont très onéreux à cause d'une préparation de charge très soignée (briquetage) et de la consommation élevée de coke qu'ils exigent. C'est la raison pour laquelle ces traitements sont de moins en moins pratiqués.

10.4.3 *TRAITEMENT AU FOUR ROTATIF HUMBOLDT*

Ce traitement était pratiqué à Porto-Marghera et donnait des produits analogues à ceux du cubilot. Mais il a été arrêté pour des raisons écologiques et économiques.

10.4.4 *TRAITEMENT EN MELANGE AVEC LES CENDRES DE PYRITE PAR LE PROCÉDE D.K.H.*

Ce traitement est pratique sur des résidus de jarosite de l'usine de Datteln qui peut ainsi laisser jusqu'à 10% de zinc dans sa jarosite. Mais il ne peut être réalisé qu'en mélange avec des quantités plus importantes de cendres de pyrite et est donc limité à l'usine proche de Duisburg. Ce traitement sera d'ailleurs suspendu incessamment.

10.5 CEMENTS DE PURIFICATION

Les ciments de purification contiennent 65-75% du cuivre des minerais, 90% du cadmium et une partie du cobalt et du nickel. Ils contiennent également le zinc utilisé en excès. Ces ciments sont obtenus en deux ou trois stades et sont plus ou moins riches en Cu, en Cd, en mixtes Cu-Cd et en mixtes Co-Ni. Certaines usines ont adopté un traitement global, d'autres un traitement différentiel.

La première opération comporte toujours une remise en solution de Zn et de Cd laissant un résidu de cuivre, suivie d'une céméntation du cadmium. Lorsque le traitement est global, Co et Ni sont ensuite précipités au nitroso- β -naphtol et charbon actif par exemple. Lorsque le traitement est différentiel, Co et Ni sont recueillis dans des boues après remise en solution du zinc. Les boues cuivreuses après filtration et lavage sont riches en cuivre, jusqu'à 65% Cu. Dans les usines qui traitent des minerais dont la teneur en cuivre n'est pas négligeable (0,3 à 0,5%), on peut ainsi récupérer quelque 600 à 700 t/an de cuivre par 100.000 t de zinc produit.

La solution logique est la vente de ces résidus aux usines à cuivre et, actuellement encore, c'est la solution habituelle. Mais le prix payé par les usines à cuivre est faible et certaines usines qui n'appartiennent pas à des groupes possédant des usines à cuivre ont à l'étude des recherches de traitement, par exemple par électrolyse du cuivre contenu. La plupart des usines à zinc ont une section cadmium où les ciments riches en Cd sont retraités, soit par distillation, soit par bains de soude, soit par électrolyse avec obtention d'un métal très pur à 99,99% Cd. Quelques usines revendent ces ciments sans gros problème.

Le cobalt et le nickel contenus dans les boues cobaltifères ne représentent jamais que quelques tonnes par an. La teneur en Co

peut varier de 2-3% jusqu'à 10%, la teneur en Ni de 2 à 5%. Ces ciments se vendent mal et de nombreuses usines les stockent en attendant une solution satisfaisante. Certaines ont des études en cours pour concentrer le cobalt jusqu'à \pm 30%, teneur pour laquelle la revente ne poserait plus de problème. Seules les usines appartenant à des groupes qui traitent Co n'ont pas de difficultés pour écouler ce sous-produit.

10.6 RESIDUS OBTENUS A L'ELECTROLYSE

Ces résidus sont les boues anodiques et le gypse du traitement des effluents.

10.6.1 BOUES ANODIQUES

Les boues résultant du lavage des anodes sont très riches en MnO_2 et leur teneur en Mn peut atteindre 35%.

Dans le passé, les usines à zinc achetaient de la pyrolusite comme dépolarisant des anodes, mais à présent, la production de MnO_2 sur les anodes est soit en équilibre, soit souvent excédentaire.

Le manganèse des boues anodiques est récupérable et certaines usines ont des contrats de vente avec des fabricants de dérivés du manganèse. Mais cette récupération est peu rentable et la plupart des usines déposent au terril ces résidus lavés et filtrés.

10.6.2 GYPSE DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS

Le gypse est obtenu au nettoyage des tours de refroidissement où il se dépose en formant des incrustations. Il est également obtenu lors de la neutralisation à la chaux des eaux de lavage des cathodes et des purges éventuelles destinées à éviter l'accumulation de Mn, Mg et Cl en solution.

Le plus souvent, le gypse obtenu est sans valeur marchande et est déposé au terril après filtration. Mais certains traitements de lavage donnent des résidus à $\pm 15\%$ Zn qui sont alors stockés séparément en attendant une remise en solution de ce métal. Seule l'usine de Porto Marghera expédiait ce résidu en Sardaigne où il était incorporé à la charge du four Waelz qui manque de calcium.

10.7. ECUMES OXYDEES A LA REFUSION DES CATHODES

Ces écumes contiennent du chlore, car on ajoute NH_4Cl lors de la coulée en lingots pour minimiser cette formation d'écumes. Dans ces conditions, on ne peut pas recycler ces écumes à la lixiviation. Certaines usines recyclent les écumes au grillage où le chlore est volatilisé, d'autres usines revendent les écumes à des firmes spécialisées dans leur traitement.

10.8 RESIDUS DE PYROMETALLURGIE DU ZINC EN CREUSETS HORIZONTALS OU VERTICAUX

Il ne subsiste plus dans les pays de la C.E.E. qu'une seule usine qui produit encore le zinc en creusets, mais il subsiste de nombreux crassiers datant de l'époque où la plus grande partie

du zinc était produite par pyrométallurgie.

Ces résidus contiennent encore beaucoup de carbone, jusqu'à 50% dans les résidus de creusets verticaux, du zinc (4 à 5%), du plomb (1 à 2%), du cuivre et du fer dont une partie a été réduite en métal. Quand ces résidus le permettent, on procède à la récupération du charbon par flottation et à la récupération du laiton ferrugineux par tamisage, séparation magnétique et/ou séparation gravimétrique.

Le laiton ferrugineux est traité par hydro ou pyro-métallurgie et le résidu final principalement constitué de gangue n'a plus de valeur métallique. Mais ce traitement par les moyens de la préparation mécanique ne donne pas toujours de bons résultats, notamment après une fusion de charge partielle (en creusets verticaux, par exemple).

Les usines qui disposent encore d'un cubilot ou d'un four Hellwig peuvent constituer une partie de la charge avec ces résidus riches en carbone. On peut également en incorporer dans la charge des fours Waelz mais, dans les conditions économiques actuelles, l'installation d'un tel four pour le traitement exclusif des résidus ne serait pas économique. Certaines usines étudient la possibilité d'emploi du four cyclône du Professeur LANGE où la charge est pulvérulente. Faute d'une solution réellement économique, de nombreuses usines vendent ces résidus comme remblai et revêtement des routes et autoroutes pour se débarrasser de leur terril.

10.9 RESIDUS DU RAFFINAGE DU ZINC OBTENU PAR PYROMETALLURGIE

La majeure partie des résidus de raffinage du zinc est actuellement obtenue après le traitement mixte pour zinc et pour plomb au four Imperial Smelting. C'est la raison pour laquelle leur traitement sera étudié dans la section qui concerne cette technique.

CHAPITRE 11

DERIVES DE LA METALLURGIE DU PLOMB

11.1 GAZ ET POUSSIERES DE GRILLAGE AU FOUR A SOLES MULTIPLES

Certaines usines opèrent un prégrillage des galènes riches en soufre dans des fours à soles multiples, type HERRESHOFF ou LURGI.

11.1.1 GAZ DE GRILLAGE

Ces gaz contiennent 6-7% SO_2 qui sont aisément convertis en acide sulfurique, soit par le procédé Pertersen où le rendement est voisin de 100%, soit par catalyse où les problèmes sont exactement les mêmes qu'en métallurgie du zinc après grillage en lit fluidisé.

11.1.2 *POUSSIÈRES RECUEILLIES SÈCHES*

Les poussières recueillies sèches sont fortement enrichies en arsenic qui a été volatilisé à raison de 60 à 70%. Cet arsenic est communément valorisé par distillation avant le recyclage de ces poussières et transformé en oxyde.

11.1.3 *POUSSIÈRES RECUEILLIES EN PULPE LORS DU LAVAGE HUMIDE DES GAZ*

Ces poussières sont recueillies en même temps que celles du grillage sur bande Dwight-Lloyd.

11.2 GAZ ET POUSSIÈRES DE GRILLAGE SUR BANDE DWIGHT-LLOYD

11.2.1 *GAZ DE GRILLAGE*

Ces gaz sont relativement pauvres en $\text{SO}_2 = \pm 4,5\%$. C'est la raison pour laquelle certaines usines ont adopté l'allumage au soufre élémentaire pour élever la teneur à $5,2\% \text{SO}_2$.

Ces gaz sont traités par le procédé Petersen ou par catalyse pour la fabrication d'acide sulfurique.

Cependant, malgré le recyclage généralisé des gaz pauvres, une certaine proportion des gaz d'allumage et des gaz de fin de circuit sont très pauvres ($\pm 1\% \text{SO}_2$) et impropres à la fabrication d'acide. Ils sont alors envoyés directement à la cheminée avec les inconvénients que cela suppose, mais ils pourraient être traités par le procédé de lavage breveté par Viviez.

Le fluor et le chlore sont abattus dans les eaux de lavage.

11.2.2 *POUSSIÈRES RECUEILLIES SECHES*

Les poussières de Dwight Lloyd sont relativement pauvres en arsenic qui n'est guère volatilisé par ce mode de grillage. Par contre, elles sont enrichies en cadmium. Après plusieurs recyclages, la teneur en cadmium atteint 5 à 10%; les poussières sont alors dirigées vers l'usine de cadmium.

11.2.3 *POUSSIÈRES RECUEILLIES EN PULPE*

Les eaux de lavage peuvent être tamisées avant neutralisation pour valoriser le mercure et le sélénium précipités sous forme solide, mais les teneurs en ces éléments sont généralement trop faibles pour justifier cette opération.

Dès lors, les eaux sont neutralisées à la chaux avec précipitation simultanée des métaux lourds. Après filtration, les gâteaux obtenus sont ajoutés à la charge du four à cuve.

L'eau peut être recyclée ou rejetée dans le réseau hydrographique.

11.3 SCORIE DU FOUR A CUVE

La scorie du four à cuve contient 6-10% Zn, 1,5 à 3% Pb, 0,3 à 0,7% Cu, 0,2 à 0,4% Sn, 50 à 100 g/t Ag et 1 g/t Au.

Techniquement, la récupération du zinc et du plomb de cette scorie ne pose pas de difficulté majeure : elle peut être réa-

lisée par soufflage de la scorie liquide (procédé "slag-fuming") ou par traitement de la scorie solidifiée au cubilot ou au four Waelz, tous ces procédés donnant des oxydes mixtes de plomb et de zinc et un résidu scorifié ou non qui n'a plus aucune valeur métallique marchande.

Mais, économiquement, ces traitements sont actuellement en dessous du seuil de rentabilité pour le retraitement de cette seule scorie. Dès lors, seules les usines qui ont un cubilot ou un four Waelz retraitent la scorie en mélange avec d'autres résidus plus riches en zinc et avec des minerais ou des concentrés oxydés calaminaires relativement riches (\pm 40% Zn).

Il convient de signaler qu'il n'y a pas de "slag fuming" dans les pays de la C.E.E.

Les usines qui ne possèdent pas de tels fours revendent cette scorie comme ballast, pour la construction de digues, entre autres. On étudie également sa transformation en pavés, en blocs, en grenailles, etc. Certaines usines envoient la scorie en terril.

Pour une usine qui produit 100.000 t/an Pb, cette scorie atteignant un poids approximativement équivalent, la perte est donc d'environ 7.000 T/an de zinc, 2.000 t/an de plomb et quelques centaines de kg de cadmium.

11.4 GAZ, POUSSIÈRES, MATTES ET SPEISS PRODUITS AU FOUR A CUVE

Le gaz du four à cuve contient 0,4% S et 2 à 11% Co. Il est envoyé à la cheminée, la teneur en Co étant insuffisante pour sa combustion.

Les poussières du four à cuve sont recyclées à l'agglomération.

La matte peut être produite en forte quantité si l'usine traite une charge cupro-plombifère ou en faible quantité si la teneur en cuivre de la charge est faible.

Dans le premier cas, la matte est traitée au convertisseur à cuivre dont la scorie plombifère est recyclée au four.

Dans le second cas, la petite quantité de matte est traitée conjointement avec les écumes cuivreuses de raffinage.

Le speiss, quand il s'en produit, est riche en arsenic, en cuivre et en nickel. Pour le traiter, on doit distiller l'arsenic qui est alors valorisé à l'exception d'une faible perte d'arséniate de fer qui sera stocké avec l'arséniate de calcium du raffinage. Le résidu non volatilisé du speiss est évidemment traité pour cuivre et pour nickel. Ce dernier métal est souvent transformé en sulfate mais on étudie les possibilités de produire du nickel électrolytique.

11.5 SOUS-PRODUITS DU RAFFINAGE DU PLOMB

11.5.1 SOUS-PRODUIT NON VALORISE : L'ARSENIATE DE CALCIUM

L'arséniate de calcium résultant du retraitement des écumes de la dulcification n'est pas valorisable pour des raisons économiques : le marché actuel de l'oxyde d'arsenic et de l'arséniate sodique est très limité et les prix de vente sont très déprimés.

Il convient de remarquer que l'arséniate de calcium, de même que l'arséniate de fer, sont des produits, en principe, inoffensifs.

Par sécurité, ces composés sont cependant souvent stockés dans des fosses rendues étanches par un revêtement de plastique. Leur production est de l'ordre de 1.000 t/an pour une usine traitant 100.000 t/an de plomb d'oeuvre.

11.5.2 SOUS-PRODUITS VALORISES

Les écumes cuivreuses, auxquelles on ajoute parfois la matte pauvre obtenue au four, sont traitées souvent dans un petit four à réverbère, pour ressuer le plomb entraîné et donner une matte enrichie à environ 40-45% Cu. Cette matte est traitée dans les usines à cuivre.

L'antimoniate de sodium est produit à raison d'environ 1000 t/an (par 100.000 t/an de plomb) lors du retraitement des écumes de dulcification. Il est utilisé à la fabrication d'antimoine métallique ou d'alliages Pb-Sb, souvent dans des usines de deuxième fusion du plomb.

L'étain obtenu sous forme de stannate de calcium pose un problème : sous cette forme, il n'est pas économique de le transformer en étain métallique. Il peut être vendu à des fabricants de composés stannifères mais on étudie aussi les possibilités de le transformer en bronze dans un four à tête chaude. Certaines usines stockent ce sous-produit dans l'attente d'une solution satisfaisante.

L'argent, le plomb et le zinc de "triple alliage" sont récupérés quasi à 100%. Le bismuth n'est récupéré qu'à partir des concentrés de plomb bismuthifères, soit par le procédé Kroll-Betterton où les écumes sont ressuées, puis vendues aux usines à bismuth, soit lors de l'électro-raffinage du plomb où le bismuth est récupéré dans les boues anodiques.

Certaines usines traitent les sous-produits du raffinage dans des fours rotatif et/ou cubilots pour récupérer les divers métaux. Ils ajoutent alors parfois du sable, de la chaux et des déchets de fer pour produire une scorie qui contient moins de 5% de composés métalliques et qui est rejetée au terril.

CHAPITRE 12

DERIVES DE LA METALLURGIE DES MIXTES PLOMB-ZINC

12.1 GAZ ET POUSSIERES DE L'AGGLOMERATION

12.1.1 GAZ D'AGGLOMERATION

Les gaz d'agglomération des charges mixtes Zn-Pb sur grille à vent aspiré ascendant sont plus riches en SO_2 que ceux qui sont obtenus en métallurgie du plomb; leur teneur varie de 6,5 à 7,2% SO_2 . La transformation en acide sulfurique en est donc facilitée.

Le problème du rendement de transformation et, par voie de conséquence, de la quantité de SO_2 rejetée dans l'atmosphère est le même qu'en métallurgie du zinc et qu'en métallurgie du plomb, auxquelles on pourra se référer.

Les gaz pauvres obtenus sur la grille Dwight-Lloyd sont recyclés à l'exception des gaz des derniers caissons qui ne contiennent plus que 0,3% SO_2 et qui sont, le plus souvent, envoyés à la cheminée après dépoussiérage.

Le fluor et le chlore sont moins nocifs dans le procédé Imperial Smelting qu'en électrolyse; le chlore est assez abondant car on recycle à l'agglomération des écumes traitées au chlorure ammonique. Ces deux gaz sont abattus dans les eaux de lavage des gaz avant catalyse : la teneur en Cl de ces eaux est élevée. Leur majeure partie est recyclée mais on doit opérer une saignée qui est neutralisée et rejetée dans le réseau hydrographique où, suivant la localisation géographique de l'usine, le problème du chlore peut se poser.

12.1.2 POUSSIÈRES ABATTUES DANS LES TOURS DE LAVAGE

Les poussières d'agglomération représentent 9 à 10% de la charge nouvelle, retours exclus. Elles sont enrichies en plomb mais, dans ce cas, également en zinc et surtout en cadmium. Ces deux derniers métaux sont dissous à l'état de sulfite ou de sulfate dans les eaux de lavage. Après décantation des boues qui sont recyclées, on les précipite par du carbonate sodique à pH 8,5. Le carbonate mixte de zinc et de cadmium ainsi obtenu peut être vendu tel quel après séchage ou dissolution dans de l'acide. Il peut également être traité dans l'usine de cadmium pour obtention de cadmium pur et des composés zincifères à recycler. Soixante-cinq % du cadmium des charges traitées sont récupérés dans ce résidu.

12.1.3 POUSSIÈRES ABATTUES DANS L'ELECTROFILTRE HUMIDE

En faible quantité, ces poussières sont recueillies dans une pulpe que l'on neutralise à la chaux à pH 10,5. Elles sont recyclées. La très faible teneur des charges en mercure et sélénium ne justifie pas un traitement spécial pour ces mé-

taux qui posent cependant des problèmes de dépôts et d'accrétions dans les tuyauteries.

12.2 SCORIE DU FOUR IMPERIAL SMELTING

La scorie du four Imperial Smelting est produite à raison de 50-60.10³ t/an pour 10⁵ t/an de zinc. Elle contient 6 à 8% Zn, 0,8 à 1,5% Pb et 0,3 à 0,5% Cu. La récupération de ces valeurs métalliques s'est posée aux usines mais, pour aucune jusqu'à présent, il n'a paru économiquement intéressant de retraiter les scories par soufflage ou dans un four Waelz ou par tout autre procédé.

Actuellement, ces scories sont souvent granulées, séchées et criblées. La portion supérieure à 0,8 mm convient particulièrement bien au grenailage et au sable car la silice est combinée et ne présente plus de risque de silicose.

La portion fine peut être utilisée comme remblai ou mise au teruil. Mais on étudie actuellement d'autres possibilités d'emploi, en agriculture ou en cimenterie, par exemple.

12.3 SOUS-PRODUITS DU FOUR IMPERIAL SMELTING

12.3.1 GAZ DU FOUR I.S.

Les gaz du four contiennent 18% CO. Ils sont brûlés dans des

"cowpers" qui récupèrent à la fois la chaleur sensible et la chaleur latente. Ils sont utilisés au préchauffage de l'air et du coke. Par contre, la chaleur provenant du bain de plomb et du refroidissement du zinc est perdue.

12.3.2 MELANGE SPEISS-MATTE

Un mélange de speiss et de matte se forme dans l'avant-creuset du four; il en est extrait généralement une fois toutes les cinq ou six coulées. Le plus souvent ce mélange est riche en arsenic et en nickel (jusqu'à 27%) mais contient relativement peu de cuivre, de fer et de zinc. Par contre, il entraîne du plomb à ressuer. Ce speiss est souvent vendu à des usines spécialisées dans son traitement. Une usine étudie actuellement en atelier pilote les possibilités d'en extraire le cuivre et le nickel sous forme de sulfates à purifier. L'arsenic peut également être valorisé mais on sait que le marché de l'arsenic est actuellement fort limité.

En attendant une solution, certaines usines stockent ce résidu.

12.3.3 ECUMES ZINCIFERES ET "BLUE POWDER"

Toutes les écumes qui se forment sur le bain fondu et les poussières abattues sont recyclées à l'agglomération.

L'eau de lavage des poussières utilisée en excès n'est que partiellement recyclée.

Au stade de la collection de ces produits, une bonne ventilation est nécessaire car les risques de formation d'arséamine ne sont pas nuls.

12.4 RAFFINAGE DU PLOMB D'OEUVRE

Le raffinage du plomb d'oeuvre produit au four I.S. est en tous points semblable au raffinage du plomb produit au four à plomb et les résidus sont identiques. On se réfèrera donc au chapitre 11, paragraphe 11.5.

12.5 RAFFINAGE DU ZINC

Le raffinage du zinc comporte la liquation et la distillation en colonnes New-Jersey.

Le zinc est obtenu à la qualité GOB après liquation et à la qualité SHG après distillation.

Le cadmium de la dernière colonne titre 98% Cd et 2% Zn; il est valorisé dans l'atelier à cadmium d'où le zinc est recyclé, le plus souvent sous forme de zincate de sodium.

Les écumes oxydées sont également recyclées, elles comportent souvent des mattes alumino-ferrugineuses.

Dans le zinc de qualité GOB qui flotte sur la couche plombeuse, le germanium s'est concentré. Dans le passé, quand son prix était élevé, il était distillé et valorisé. Actuellement, certaines usines ne le récupèrent plus, d'autres procèdent par campagnes pour en valoriser la quantité qu'elles peuvent vendre sur le marché.

L'indium se concentre dans certaines couches résiduelles. Certaines usines le valorisent car son prix est élevé, d'autres revendent les résidus où l'indium s'est concentré.

La couche plumbeuse peut être obtenue à 96-98% Pb; elle contient également l'arsenic, l'antimoine et le fer.

Ce plomb impur est parfois vendu tel quel, d'autres usines le soumettent au raffinage ou le revendent aux usines à plomb. Mais cette couche pose un problème à certaines usines qui l'obtiennent sous forme de mousse, elle est alors mal valorisée et des études sont en cours pour remédier à cet inconvénient. La couche de zinc dur ferrugineux "Hartzink" est recyclée plusieurs fois jusqu'à atteindre des teneurs de 30% Al, 30% Fe et 30% Zn. Ce résidu est souvent stocké en attendant une solution satisfaisante de traitement qui pourrait être un soufflage (fuming) donnant des oxydes de plomb et de zinc, une matte collectant le cuivre et le zinc à revendre et une scorie contenant le fer et l'aluminium.

SECTION 2

VALORISATIONS POSSIBLES OU SOUHAITABLES DE CERTAINS DECHETS

CHAPITRE 13

DECHETS DE LA METALLURGIE DU ZINC

TRAITEMENTS ET DISPONIBILITES EN CONSTITUANTS DIVERS

13.1 INTRODUCTION

Pour pouvoir sérier les problèmes qui doivent être discutés dans ce chapitre, il semble intéressant de classer les divers déchets métallurgiques en fonction de l'opération où ils sont produits.

Il ne sera pas fait mention, ni dans ce chapitre, ni dans le chapitre suivant qui concerne le plomb, des problèmes posés par les poussières et autres matériaux qui sont produits en résultat d'opérations purement mécaniques. Par exemple, le déchargement, les transferts et le stockage des matières premières et autres provoquent un dégagement de poussières (action du vent sur des matériaux secs, par exemple); il doit être entendu que ces dégagements, bien que parfois très gênants, ne sont pas liés aux procédés métallurgiques employés,

et peuvent être combattus, quel que soit le type d'usine, par des moyens appropriés (silos étanches, transport pneumatique, couverture anti-poussières, etc); les problèmes, dans ce cas, tiennent surtout aux dépenses d'investissements à consentir.

13.2 PRODUCTION DU ZINC PAR ELECTROLYSE

13.2.1 GRILLAGE, EPURATION DES GAZ ET ACIDE SULFURIQUE

En dehors du grillé qui passe à la lixiviation, et de l'acide sulfurique produit par oxydation de SO_2 en SO_3 , les principales matières qui résultent de cette série d'opérations sont le SO_2 non transformé, présent dans le gaz final de l'usine d'acide, et les pulpes dites "petites eaux", qui viennent des appareils de traitement humide des gaz.

Malgré l'efficacité actuelle de la conversion SO_2 - SO_3 , dont le rendement varie, en marche normale continue, entre 96 et 99,5%, il reste dans les gaz résiduaux une teneur de l'ordre de 1-1,5 g SO_2/m^3 , ce qui correspond à environ 5-15 kg SO_2/t de zinc produit.

Divers procédés ont été mis au point pour le traitement de gaz résiduaux contenant du SO_2 :

- procédé d'absorption de COMINCO, fournissant du sulfate ammoniacal
- procédé à la diméthylaniline de ASARCO
- procédé WELLMAN-LORD au sulfite sodique
- procédé USBM au citrate
- procédés divers de neutralisation à la chaux (Viviez par exemple).

Parmi ces procédés, seul celui de Viviez (chapitre 10 & 10.1.1) est opérationnel à l'échelle industrielle; les autres, mis au point pour traiter des gaz de fours tenant environ 1% SO₂, ne semblent pas capables d'épurer un gaz résiduaire contenant à peine 1 g SO₂/m³. Il apparaît donc que les solutions actuelles de récupération et de conversion de SO₂ soient les seules acceptables dans des conditions techniques et économiques normales et qu'il reste indispensable, pour respecter les normes fixées, de diluer les gaz résiduaire par dispersion au-dessus d'une cheminée de hauteur suffisante. Il n'en reste pas moins que la quantité totale de SO₂ qui est ainsi émise n'est pas diminuée.

Pour augmenter au maximum le rendement des installations qui fonctionnent déjà en double catalyse, il faut jouer sur les principaux paramètres de contrôle, comme la teneur en SO₂, le rapport O₂/SO₂ des gaz, la surface spécifique d'échange de chaleur pour obtenir un contrôle optimum de la température, et la quantité spécifique de catalyseur; tous ces paramètres sont plus ou moins interdépendants.

Techniquement, on peut proposer l'augmentation du rapport O₂/SO₂, le passage d'une conversion en 4 stades à une conversion en 5 stades, et l'application d'un lavage oxydant des gaz de queue, mais ces différentes solutions doivent faire l'objet d'une étude économique.

L'épuration des gaz peut se faire suivant différents schémas. Il faut cependant accorder la préférence aux systèmes qui extraient le maximum de poussières dans les précipitateurs électrostatiques secs, opérant sur gaz chauds, de manière à récupérer le maximum de grillé non contaminé par les impuretés volatiles. Celles-ci sont alors précipitées dans les laveurs ultérieurs et finalement récupérées des eaux de lavage.

Les eaux d'épuration des gaz sont acidifiées par l'absorption d'une petite quantité de $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$, et peuvent contenir des métaux volatils à bas point de condensation, comme Hg et Se, et un peu de cadmium. Comme elles s'enrichissent en acide et en ions métalliques au fur et à mesure de leur recyclage, et qu'elles s'échauffent, elles ne remplissent plus leurs fonctions; une saignée doit alors être prélevée pour être rejetée et remplacée par de l'eau fraîche. Cette saignée peut aussi servir au contrôle de la teneur en chlorures, qui influence la corrosion du matériel en acier ($0,002\% \text{Cl}^-$ est parfaitement tolérable, tandis que $0,2\%$ doit être évité), et de la teneur en solides, qui ne peut dépasser $2-3\%$ sans inconvénient pour les pompes et les tuyauteries. Cette saignée peut atteindre un volume de $3 \text{ à } 7 \text{ m}^3$ par tonne de zinc.

Il semble que le meilleur traitement de ces eaux résiduelles comporte l'addition de chaux, plutôt que d'hydroxyde ou de carbonate sodiques, plus coûteux; de plus, la chaux forme un sulfate insoluble, ce qui permet de contrôler la teneur en ions sulfates. Cette addition de chaux, qui est parfois précédée d'une filtration pour récupérer séparément Hg et Se alors mieux valorisables, va provoquer la précipitation de la plupart des hydroxydes des métaux lourds; il est préférable d'atteindre un pH de $10 \text{ à } 11,5$ et la décantation des solides est favorisée par l'addition de polyélectrolytes flocculants. Une neutralisation de l'eau rejetée sera sans doute imposée prochainement dans toutes les usines.

Une usine américaine a proposé la précipitation des métaux lourds par addition d'hydrogène sulfuré, H_2S , puis addition de chaux et décantation avec appoint de flocculant, pour atteindre moins de 15 mg/l de solides en suspension.

Il faut noter que l'arsenic et le sélénium ne sont pas efficacement éliminés aux pH supérieurs à 7 , et que cette élimination dépend surtout de phénomènes d'adsorption et de coprecipitation.

Les meilleurs procédés technologiques, employés judicieusement, pourraient donner actuellement les valeurs suivantes (en mg/l) pour les eaux rejetées : solides en suspension 15, zinc 0,3, cadmium 0,04, mercure 0,0005, sélénium 0,2, arsenic 0,1, pH 9,5.

13.2.2 LIXIVIATION, PURIFICATION, ELECTROLYSE, COULEE

A. Résidus de lixiviation

Après la lixiviation, le fer, le plomb, l'argent, une partie des métaux peu solubles comme As et Sb et les éléments de la gangue se retrouvent dans divers résidus solides de valeur variable. Certains constituants de ces résidus peuvent être récupérés économiquement, suivant leur quantité et les possibilités de séparation des divers résidus en cours de traitement de lixiviation.

Le fer est présent dans les résidus sous forme d'oxydes plus ou moins hydratés, et dans les nouveaux procédés de retraitement, dans un précipité de jarosite ou de goethite. La valorisation de ces deux produits particuliers sera discutée au chapitre 16.

La récupération du plomb et de l'argent est rendue difficile par la nature du composé plombifère (sulfate) et par la faible teneur en argent (de l'ordre du kg/tonne).

Une solution possible est l'épandage d'un résidu mixte avec la jarosite ou la goethite, qui simplifie le traitement, mais conduit à la perte complète de ces métaux et à des précautions particulières au stockage (bassins imperméabilisés) pour éviter les infiltrations d'eaux de lessivage atmosphérique chargées

en métaux lourds.

Pour récupérer les métaux entraînés, un traitement de chloruration a été appliqué à des résidus de jarosite (D.K.H. pour Ruhr-Zink), ce qui permet de mettre en solution tous les constituants et de les récupérer successivement, y compris le fer sous forme d'oxyde pelletisé, et le soufre sous forme de sulfate sodique. Mais ce procédé coûte très cher (investissements 17 DM/tonne; frais opératoires : 20 DM/tonne) et sera bientôt abandonné.

La Société de Prayon lixivie à chaud et à très haute acidité pour obtenir un résidu riche en $PbSO_4$ + Ag. La Société Vieille Montagne flotte un concentré d'argent et un concentré de $PbSO_4$ à partir de son résidu primaire. Bien que les teneurs en matières récupérables soient assez élevées, ces produits sont mal acceptés par les usines à plomb qui ne souhaitent pas enrichir leurs charges en sulfates et en humidité.

Un groupe australo-japonais a proposé récemment de traiter le résidu de sulfate de plomb au four électrique, en présence de carbone et de fondants. On peut ainsi récupérer, à côté d'un peu de matte et d'une scorie à rejeter, un plomb d'oeuvre argentifère où ces deux métaux sont recueillis à raison de 90% environ, au prix de 1000 kWh/tonne de résidus traités.

On a aussi proposé le traitement hydrométallurgique d'un concentré de flottation des résidus, contenant surtout de l'argent à côté de sulfure et de ferrite de zinc. Ce concentré est d'abord grillé à 700° , puis lixivié par H_2SO_4 ; le résidu plombifère est séparé, puis l'argent est précipité sous forme de AgCl ce composé est réduit par le fer en milieu légèrement acide pour donner une éponge d'argent; la récupération de ce métal atteint ainsi 99%.

B. Résidus de purification

Les matières éliminées à la purification sont essentiellement des ciments métalliques à base de cuivre-cadmium et de cobalt.

Les ciments Cu-Cd sont généralement retraités par oxydation ménagée et lixiviation acide pour redissoudre le zinc et le cadmium. Il reste un ciment enrichi en cuivre, dont la valorisation est possible, mais à un prix de vente parfois dérisoire. Les quantités produites par une seule usine ne justifient pas un traitement particulier, mais une solution globale, débouchant sur la production de cuivre électrolytique, serait la bienvenue.

Les ciments de cobalt sont généralement très mal valorisés, à cause notamment de la faible teneur en ce métal (de l'ordre de 5%). De nombreuses usines ne peuvent écouler ces ciments sur le marché et sont obligées de les stocker en attendant une éventuelle solution internationale.

C. Résidus d'électrolyse et de coulée

En cours d'électrolyse, on dépose une partie du manganèse à l'anode, et le dépôt de MnO_2 est gratté périodiquement. MnO_2 peut servir d'oxydant à la lixiviation, pour transformer Fe^{2+} en Fe^{3+} avant sa précipitation. Cependant, de nombreuses usines actuellement traitent des concentrés à teneur élevée en Mn dans des attaques très acides, de sorte qu'il se produit un excès de MnO_2 dont la structure et la pureté ne sont pas adéquates pour ses usages traditionnels (dépolari-sation des piles sèches, par exemple); ces dépôts de MnO_2 sont donc mis en teruil. Leur quantité et la valeur du métal ne justifient pas un retraitement quelconque.

A la refonte des cathodes, on ajoute un flux (généralement, du chlorure ammonique) qui rassemble les crasses du bain; après écumage, on obtient un résidu riche en zinc métallique, contenant de l'oxyde de zinc et du chlore. Si ces crasses sont recyclées au grillage, le chlore est finalement récupéré dans les eaux de lavage des gaz. Certaines usines envoient les crasses à des ateliers spécialisés qui leur rendent des oxydes déchlorés.

13.3 PRODUCTION DU ZINC AU FOUR A CUVE

13.3.1 GRILLAGE ET AUXILIAIRES

Au point de vue des résidus, il n'y a guère de différences entre un grillage pour électroextraction du zinc ou pour pyrométallurgie au four à cuve. Les éléments volatilisés au grillage sont plus importants dans le second cas, notamment parce que la température est plus élevée : on peut, par exemple, atteindre une élimination de 90% du cadmium au moins.

Au Dwight-Lloyd, les gaz sont parfois moins riches en SO_2 , et certaines usines réalisent l'allumage par combustion de soufre ce qui peut augmenter la teneur en SO_2 de 0,5-1%.

13.3.2 REDUCTION AU FOUR A CUVE

Après condensation du zinc, les gaz sortant du four sont dépoussiérés (les poussières sont recyclées au grillage), puis servent de combustible (à cause de leur teneur en CO) pour chauffer le coke et les empilages des cowpers.

Les crasses produites dans les condenseurs à plomb sont retraitées sur place.

Le bullion de plomb, la matte et le speiss éventuels sont traités comme les produits correspondants du four à plomb (chapitre 14).

La scorie contient trop peu de plomb et de zinc pour que ces deux métaux puissent être récupérés avec profit, que l'on envisage l'emploi du slag-fuming, du cubilot ou du four Waelz. Actuellement, la plupart des usines qui possédaient de tels fours envisagent leur mise à l'arrêt, tandis que les autres usines mettent ces scories au terril, ou les vendent comme ballast ou remblai, ou encore, après granulation, pour le sablage et le grenailage des métaux, car la silice combinée apporte peu de risques de silicose.

13.3.3 RAFFINAGE DU ZINC

Le zinc produit par pyrométallurgie est de qualité G.O.B., dont généralement une partie seulement est vendue telle quelle; le reste est raffiné à la qualité S.H.G.

Le raffinage par distillation fractionnée New-Jersey, combinée à la liquation de certains produits, donne des résidus mal valorisés, comme la couche plumbeuse qui apparaît parfois sous forme de mousse, ou comme le zinc ferrugineux (Hartzink) qui est recyclé jusqu'à contenir 30% Fe, mais ne peut être retraité à ce stade. Il n'existe pas de méthode économique pour récupérer le zinc et le plomb de ces deux produits; peut-être faudrait-il envisager leur volatilisation oxydante pour obtenir des oxydes à recycler.

13.4 BIBLIOGRAPHIE

CAMPBELL, I.E., (1976)

Developments in sulfur dioxide control, WORLD MINING AND METALS TECHNOLOGY, vol. 2, chap. 51, p. 817-824.

LEWIS, C.J., (1975)

Limestone and lime as reagents in the aqueous scrubbing of flue gas for sulfur removal, SOC. MIN. ENG. AIME, preprint n° 75-H-61.

EISERT, W., (1978)

Aspekte zur Reinigung von Röstgas aus der Wirbelschicht-röstung von Zinkblende, ERZMETALL, vol. 31, n° 4, avril, p. 157-162.

MURAO, K., et NAKAO, S., (1976)

Recovery of heavy metals from the waste water of sulfuric acid process in Ashio smelter, WORLD MINING AND METALS TECHNOLOGY, vol. 2, chap. 50, p. 808-816.

NISSEN, W.I., et al., (1976)

Lead smelter flue gas desulfurization by the citrate process, WORLD MINING AND METALS TECHNOLOGY, vol. 2, chap. 52, p. 825-854.

ROSENBAUM, J.B., et al., (1973)

Sulfur dioxide emission control by hydrogen sulfide reaction in aqueous solution - The citrate system, U.S. BUREAU OF MINES, Report of Investigations n° 7774.

SANDER, U., (1978)

Möglichkeiten zur Umsatzsteigerung von Schwefelsäureanlagen auf Basis von Zinkblende-Röstgasen, ERZMETALL, vol. 31, n° 4, avril, p. 163-169.

STAFF, (1971)

Control of sulfur oxide emissions in copper, lead, and zinc smelting, U.S. BUREAU OF MINES, Information Circular n° 8527.

SUZUKI, T., et al., (1977)

Electric smelting of lead sulphate residues, TMS PAPER SELECTION, n° A-77-21.

WARNER, N.A., (1967)

A proposed continuous method of refining blast zinc by gaseous dezincing, RESEARCH IN CHEMICAL AND EXTRACTION METALLURGY, Austr. I.M.M., p. 111-118.

WILLIAMS, R.E., (1975)

Waste production and disposal in mining, milling and metallurgical industries, MILLER-FREEMAN PUBLICATIONS LTD, chap. 9, Recovery of copper, lead and zinc, p. 283-356.

YAMAMOTO, Y., (1977)

Silver recovery from zinc residue, TMS PAPER SELECTION, n° A-77-18.

CHAPITRE 14

DECHETS DE LA METALLURGIE DU PLOMB

TRAITEMENTS ET DISPONIBILITES EN CONSTITUANTS DIVERS

14.1 GRILLAGE ET REDUCTION

14.1.1 GAZ DE GRILLAGE

La plupart des usines traitent les gaz de grillage des galènes pour fabrication d'acide sulfurique, mais leur teneur en SO_2 est généralement assez basse, et on trouve encore des installations basées sur la conversion SO_2 - SO_3 par le procédé aux chambres de plomb (système Peterson).

Il est possible d'enrichir les gaz finals en recyclant sur les premiers caissons du D.L. le gaz sortant des derniers caissons (voir figure 2). On peut aussi, mais la méthode est plus polluante, dépoussiérer les gaz des derniers caissons

(tenant 0,5-1,5% SO₂) et les envoyer à la cheminée.

L'épuration des gaz comporte les mêmes installations que dans la métallurgie du zinc.

Les poussières s'enrichissent en cadmium, et après un nombre suffisant de recyclages, peuvent être traités pour ce métal.

Lorsque les usines comportent un prégrillage des concentrés de galène, qui est généralement réalisé au four à soles multiples, les poussières du four sont enrichies en arsenic que l'on pourrait traiter par distillation ou par traitement hydrométallurgique.

On a récemment étudié le prégrillage des galènes pas trop riches en plomb (30-55% Pb) et riches en soufre (20-35% S), en lit fluidisé vers 660°; on peut aisément éliminer 55% du soufre, lié essentiellement à la pyrite, sans pratiquement oxyder les sulfurés mixtes et en oxydant une petite partie de la galène en sulfate de plomb.

14.1.2 *PRODUITS DU FOUR DE REDUCTION*

A. Gaz et poussières

Les gaz des fours à plomb ne contiennent pas de constituant valorisable; leur chaleur latente, tout comme leur chaleur sensible, ne justifie pas leur récupération.

Cependant, ils contiennent une certaine quantité de poussières (2 à 4% de la charge) et leur teneur en plomb exige une épuration très poussée pour en éviter le rejet dans l'atmos-

phère. Ces poussières sont recyclées au grillage agglomérant, ou, lorsque la teneur en cadmium y est suffisamment élevée, traitées pour récupérer ce métal.

B. Plomb d'oeuvre

Le plomb d'oeuvre est un excellent solvant pour bon nombre de métaux; ce fait permet la récupération de petites quantités de ces métaux dispersées dans les charges, ce qui est intéressant (M.P., par exemple), mais oblige à raffiner le plomb de manière très complète (voir ci-dessous & 14.2).

C. Matte et speiss

La production de matte et/ou de speiss au four à plomb n'est jamais souhaitée par les opérateurs. Elle résulte d'un travail en atmosphère suffisamment réductrice pour que le soufre et l'arsenic ne soient pas oxydés, et en présence de métaux comme le fer, le cuivre, le nickel et le cobalt.

Les mattes ne peuvent être valorisées que par le cuivre qu'elles contiennent. Généralement, les mattes brutes, pauvres en cuivre, sont enrichies par une nouvelle fusion au four à cuve (Hoboken) pour amener la teneur en cuivre vers 40-55%. Dans les usines qui ne traitent pas le cuivre, on peut refondre la matte pauvre avec les écumes de décuivrage (voir ci-dessous & 14.2) pour enrichir les mattes avant de les vendre.

Il apparaît cependant que le cuivre est généralement mal valorisé, notamment à cause des faibles quantités mises en jeu qui ne permettent pas l'emploi des procédés traditionnels d'extraction du cuivre, sauf si plusieurs producteurs de plomb se regroupaient.

Il existe des propositions de méthodes, étudiées au laboratoire, qui permettraient de récupérer au maximum le plomb et le cuivre contenus dans ces mattes :

- grillage sulfatant de la matte et lixiviation à l'eau pour récupérer le cuivre; lixiviation par une saumure pour dissoudre le plomb; le cuivre est cimenté par le fer et le plomb est précipité sous forme d'oxychlorure;
- oxydation de la matte Pb-Cu, soit par action de la bactérie *Ferrobacillus ferrooxidans*, soit par l'oxygène en solution acide diluée;
- dissolution du cuivre par l'oxygène en solution de sulfate ou de carbonate ammonique et récupération par extraction liquide-liquide.

Ces différents procédés ne semblent pas avoir été appliqués à l'échelle industrielle jusqu'à présent.

Le speiss du four à plomb (comme celui qui serait produit éventuellement au four Imperial Smelting) est un produit dont on pourrait valoriser l'arsenic par distillation sous forme d'oxyde. Les métaux contenus, et principalement le cuivre et le nickel, sont mal valorisés par voie sèche et la tendance est au traitement hydrométallurgique. Différents procédés de mise en solution existent, et l'on a proposé des méthodes récentes comme la lixiviation en autoclave.

D. Scorie

La scorie des fours à plomb contient généralement 1-4% Pb et 5-15% Zn comme éléments valorisables principaux. Actuellement, la récupération des métaux n'est pas économique, et cette scorie doit être considérée comme un déchet non valorisable (voir chapitre 16).

14.2 RAFFINAGE DU PLOMB

14.2.1 *ECUME DE CUIVRE*

Les écumes de cuivre obtenues par liquation du plomb d'oeuvre peuvent être traitées avec les mattes du four à cuve, comme il a été indiqué ci-dessus.

On peut aussi les traiter au four à réverbère avec addition de carbonate sodique et de charbon, suivant le procédé El Paso, pour donner du plomb d'oeuvre à recycler, du speiss et une matte déplombée qui est retraitée pour cuivre.

14.2.2 *SELS DE DULCIFICATION*

Les sels de la dulcification Harris sont généralement retraités par voie humide, pour donner finalement de l'arséniate calcique, du stannate calcique et de l'antimoniote sodique.

L'arséniate calcique est un sel insoluble où l'arsenic est inoffensif; cependant, la législation de certains pays oblige à stocker ce produits dans des fosses étanches; il n'est pas pensable de valoriser économiquement ce produit pour arsenic sauf si son usage était autorisé à nouveau en agriculture.

Le stannate calcique, qui tient environ 40% Sn, est mal valorisé; cette matière première se prête mal à la fabrication de l'étain suivant le procédé classique et il apparaît nécessaire de trouver une solution commune à ce problème, en tenant compte de la présence de stocks qu'il serait indispensables

de retraiter également. L'intérêt de recherches en ce domaine pourrait être stimulé par le prix élevé du métal et les quantités déficitaires produites par rapport à la consommation.

L'antimoniate sodique est bien valorisé par réduction au four à réverbère, soit seul, soit en mélange, pour fournir de l'antimoine métallique ou, plus souvent, du plomb antimonieux.

14.2.3 *METAUX PRECIEUX*

La récupération des métaux précieux est excellente et ne pose pas de problèmes particuliers; le zinc qui sert à former le triple alliage est recyclé à un taux élevé, surtout depuis l'emploi exclusif de la distillation sous vide.

Certaines usines récupèrent le sélénium qui est volatilisé au cours de la coupellation des alliages M.P.-Pb.

14.2.4 *ECUMES DE BISMUTH*

Les écumes de bismuth sont assez bien valorisées; le plomb est le principal composant de ces écumes et il doit être éliminé finalement par chloruration, ce qui pose le problème du recyclage du métal présent sous forme de chlorure peu manipulable.

14.3 BIBLIOGRAPHIE

CORRICK, J.D., et SUTTON, J.A., (1968)

Oxidation of lead blast furnace matte by Ferrobacillus ferrooxidans or a dilute acid solution, USBM REPORT OF INVESTIGATIONS, n° 7126.

GERLACH, K.J., et PAWLEK, F.E., (1963)

Pressure leaching of speiss, UNIT PROCESSES IN HYDROMETALLURGY, Group. A., p. 308-325.

GERMAIN, C., et al., (1974)

Fluid-bed roasting of lead concentrate, TMS PAPER SELECTION, n° A-77-100.

HOPKIN, W., (1976)

Processes for treatment of zinc-lead and lead blast furnace copper drosses, TMS PAPER SELECTION, n° A-76-99.

WILSON, D.A., et SULLIVAN, P.M., (1967)

Recovery of lead and copper from blast furnace matte, USBM REPORT OF INVESTIGATIONS, n° 7042.

CHAPITRE 15

AUTRES POSSIBILITES DE TRAITEMENT

15.1 INTRODUCTION

Il existe sans doute de très nombreuses possibilités de traitement de concentrés de galène, de blende ou de mixtes plomb-zinc, et de très nombreuses propositions peuvent être trouvées si l'on recense la littérature de ces dernières années.

Beaucoup de ces procédés ont été étudiés à l'échelle du laboratoire seulement, et l'expérience constante des ingénieurs prouve qu'il est toujours difficile de faire des prévisions sur un simple changement d'échelle : il est délicat et hasardeux de passer du laboratoire au pilote, et plus encore du pilote à l'usine industrielle.

C'est pourquoi de nombreuses propositions semblent n'avoir qu'un intérêt académique, réel sans doute, mais sans espoir légitime actuellement, de les voir transposer en un procédé commercial. Les entraves à ce développement sont souvent techniques alors que des progrès peuvent toujours être attendus à ce point de vue, mais aussi économiques dans presque tous les cas.

Or, il faut noter que le plomb et le zinc sont deux métaux de prix très bas, et que les procédés métallurgiques d'extraction doivent être particulièrement étudiés à cet égard; par exemple, les contrats d'achat des concentrés de zinc sont établis généralement suivant l'une ou l'autre de ces deux formules :

$$V = \frac{P (T - 8)}{100} - X$$

$$\text{ou } V = \frac{P \cdot T \cdot 0,85}{100} - X$$

où V = prix de vente du concentré par tonne sèche

P = prix du métal par tonne

T = teneur en zinc du concentré, %

X = frais de fusion

On constate donc que la marge actuelle laissée au métallurgiste est extrêmement étroite, et que tout procédé nouveau devrait être prouvé sans conteste à l'échelle semi-industrielle au moins avant d'être adopté.

15.2 TRAITEMENTS POUR ZINC

15.2.1 *REDUCTION PAR LE FER*

Le procédé a été étudié en semi-continu au laboratoire; le réducteur employé est du fer, éventuellement contaminé par des oxydes de fer et par de l'étain. La réduction est satisfaisante aux environs de 1300°; le cadmium et 60% du plomb passent dans le zinc, tandis que le reste du plomb et le cuivre passent dans la matte. La production de SO₂ est pratiquement nulle.

Il faut cependant montrer, à l'échelle industrielle, que la pollution de l'air est nulle et que la consommation d'énergie est acceptable. La production d'une matte à base de FeS est un handicap certain de ce procédé.

15.2.2 *HYDROMETALLURGIE DIRECTE EN SYSTEME SULFATE*

Aucun procédé de lixiviation en autoclave n'est exploité commercialement à l'heure actuelle, en dépit d'études très nombreuses faites à ce sujet.

Ces études ont porté sur des lixiviations acides ou ammoniacales, avec préférence au second système qui comporte moins de problèmes de corrosion. Le zinc en solution ne peut pas être réduit par l'hydrogène, même à température et pression élevées, et il est récupéré, soit par électrolyse, soit par précipitation sous forme de sulfate basique ou de carbonate. En présence de cuivre, on élimine d'abord ce métal par réduction sélective en autoclave ou par cémentation avec ZnS.

Le plomb sulfuré est oxydé à l'état de sulfate de plomb qui passe dans les résidus.

En milieu acide et à basse température (105-110°), le soufre est conservé à l'état élémentaire et passe dans les résidus avec la gangue du concentré, le sulfate de plomb et la blende non attaquée. Ces résidus peuvent être traités pour enlever sélectivement S, $PbSO_4$ et ZnS en excès. L'avantage d'un tel procédé comme de tous ceux de voie humide, est l'absence de production de SO_2 , qui évite toute pollution atmosphérique, mais avant de passer à l'échelle industrielle, il faudrait vérifier les consommations d'énergie et les conséquences à long terme des corrosions possibles.

A plus haute température, le soufre de la blende est complètement oxydé en sulfate. Si la lixiviation a lieu en solution recyclée de l'électrolyse contenant des ions $SO_4^{=}$, ce procédé conduit à une production continue de ces ions, pour lesquels il n'existe d'autres moyens d'élimination que la neutralisation par la chaux ou le calcaire. Une usine complète utilisant ce procédé a été évaluée au point de vue économique et prouvée rentable, mais il restait de nombreux problèmes techniques à étudier, et la proposition n'a pas eu de suites.

Dans ces opérations de lixiviation, il apparaît que les ions ferriques jouent un rôle d'oxydant, tandis qu'en présence d'oxygène, Fe^{++} et Cu^{++} servent de catalyseurs. Il apparaît aussi qu'une action bactérienne est possible pour lixivier la blende; les teneurs en zinc des solutions pourraient convenir à la récupération du zinc par électrolyse.

Si tous ces procédés ne comportent plus de danger de pollution de l'air, ils produisent tous des solutions aqueuses plus ou moins chargées en métaux lourds et en ions sulfates qu'il fau-

dra récupérer et/ou neutraliser en un point ou l'autre des circuits. L'influence de la présence d'impuretés comme Hg, Sb, As, etc, ne semble pas avoir été étudiée, ni la valorisation optimum du plomb et des métaux précieux.

15.2.3 HYDROMETALLURGIE EN SYSTEME CHLORURE

Le Bureau des Mines des Etats-Unis a fait un grand nombre d'études dans ce domaine. Les concentrés de blende sont lixiviés en milieu chlore-oxygène, ce qui dissout le zinc, le cuivre et le cadmium. La dernière version du procédé comporte le refroidissement avant filtration, ce qui laisse le plomb et l'argent dans les résidus. De la solution, on récupère le cuivre par extraction liquide-liquide, le cadmium par cémentation à la poudre de zinc, et le zinc par électrolyse ignée du chlorure cristallisé. Des résidus on lixivie Pb et Ag par une saumure, puis l'argent est cémenté par le plomb et ce dernier métal est récupéré par électrolyse du chlorure cristallisé. Le résidu final contient les oxydes de fer, d'arsenic et d'antimoine, et le soufre élémentaire. La formation de précipités de jarosite entraînant des métaux de valeur est contrôlée par addition de chlorure calcique. Ce procédé est testé à l'échelle pilote pour optimiser les conditions opératoires et évaluer son rendement économique.

Les conditions d'électrolyse ignée des chlorures de zinc et de plomb produits, soit par le procédé chlore-oxygène, soit par lixiviation avec FeCl_3 , ont été également étudiées. Il apparaît que l'électrolyse de ZnCl_2 en bain de KCl-LiCl-ZnCl_2 à 500° donne du zinc de qualité SHG avec un rendement de courant de 94% et une consommation énergétique de 2,56

kWh/kg; le métal est directement obtenu à l'état fondu. Il reste cependant à trouver une conception adéquate des cellules industrielles et à vérifier l'influence de l'humidité et d'autres impuretés dans $ZnCl_2$.

15.2.4 CONCLUSION

Les procédés qui ont été brièvement décrits ci-dessus ne sont que quelques exemples significatifs des recherches faites actuellement pour produire le zinc par des voies nouvelles; certaines apparaissent intéressantes, notamment par la suppression de la pollution atmosphérique (absence de SO_2) et, peut-être, par la possibilité d'obtenir une rentabilité acceptable dans une usine de faible capacité.

Cependant, il est difficile de prévoir quel sera le succès de ces "fonderies chimiques" tant qu'une installation industrielle n'aura pas permis de vérifier le comportement des impuretés, l'absence de pollution des effluents aqueux, les possibilités de recyclage des réactifs, etc.

15.3 TRAITEMENTS POUR PLOMB

15.3.1 PROCÉDES PYROMÉTALLURGIQUES

La description des procédés pyrométallurgiques d'obtention du plomb a montré que deux des désavantages des techniques actuelles sont la formation de poussières et la production de gaz résiduels contenant du SO_2 .

Dans un ouvrage récent publié par "Metallgesellschaft A.G.", W. SCHWARTS a fait une synthèse remarquable des procédés nouveaux qui ont été proposés pour traiter les concentrés plombifères d'une manière économique en évitant les deux inconvénients signalés ci-dessus. Ces procédés sont notamment :

- le procédé KIVCET CS, avec flash-smelting des concentrés secs et réduction de la scorie sur sole chauffée électriquement;
- le procédé TBRC en four rotatif Kaldo soufflé à l'oxygène;
- le procédé Outokumpu, qui compte un four de flash-smelting, puis un four de séparation où réagissent l'oxyde et le sulfure de plomb résiduels;
- le procédé Q-S réalisé par grillage et réaction, avec soufflage d'oxygène, dans un four cylindrique oscillant.

Tous ces procédés sont caractérisés par la production d'un gaz riche en SO_2 , pouvant conduire à la fabrication de SO_2 liquide; le plomb liquide n'est pas parfaitement pur (il contient ou de l'oxygène, ou du soufre) et il doit être re-traité; la scorie, peu abondante, est riche en plomb oxydé et doit subir une réduction par C ou CO avant rejet; le zinc passe dans la scorie s'il est en quantité notable; certains types de fours dégagent des quantités importantes de poussières.

Ces procédés ont l'avantage important de ne pas diluer les concentrés plombifères et de ne pas exiger de grillage; certains d'entr'eux consomment de l'énergie électrique (jusqu'à 1000 kWh/t de métal).

Il faut donc admettre que leur intérêt, qui n'est pas négligeable, ne sera affirmé qu'après un travail suffisamment long à grande échelle, conduisant à une évaluation satisfaisante

des problèmes d'impuretés, de corrosion et de recyclage des produits intermédiaires.

15.3.2 *PROCEDES HYDROMETALLURGIQUES*

Comme pour le zinc, il n'existe pas de procédés de lixiviation en autoclave qui soit industrialisé, malgré de nombreuses études de laboratoire; les techniques envisagées sont semblables à celles qui ont été signalées pour le zinc :

- oxydation de la galène sous pression d'oxygène en milieu de sulfate ammonique, avec catalyse par le fer contenu;
- oxydation de la galène par le sulfate ferrique, laissant le soufre en partie à l'état élémentaire et en partie dans du sulfate ammonique, et récupérant le plomb par électrolyse de fluosilicate;
- lixiviation de la galène par le chlorure ferrique, cristallisation du chlorure de plomb et électrolyse ignée en bain de $KCl-NiCl-PbCl_2$.
- chloruration à sec, lixiviation par une saumure, cristallisation du $PbCl_2$ et électrolyse ignée.

Tous ces procédés ont été étudiés en laboratoire et parfois même à l'échelle-pilote. Cependant, on constate qu'ils exigent encore pas mal de travail, afin de connaître les conséquences de l'alimentation de concentrés impurs, le comportement des impuretés, les consommations d'énergie, les problèmes de réalisation de l'appareillage et de sa résistance dans les conditions de travail, l'influence des recyclages, etc.

Par exemple, bien que l'on sache depuis les travaux de FORWARD que le sulfate de plomb est soluble dans la triéthanolamine, d'où le plomb peut être récupéré par précipitation de carbonate, alors que l'amine est régénérée par la chaux, il n'existe encore aucune application quelconque, à l'échelle industrielle, de ce traitement maintes fois prouvé en laboratoire.

15.4 BIBLIOGRAPHIE

AMSTEIN, E.H., et al., (1972)

Development of a pilot-plant cell for electrorefining lead in fused-chloride electrolytes, ADVANCES IN EXTRACTIVE METALLURGY AND REFINING, I.M.M., p. 399-412.

DAVEY, T.R.A., et BULL, W.R., (1970)

Process Research on lead and zinc extraction, AIME WORLD SYMPOSIUM ON MINING AND METALLURGY OF LEAD AND ZINC, vol. II, Extractive metallurgy, chap. 36, p. 1008-1029.

DERRY, R., (1972)

Pressure hydrometallurgy : a review, MINERALS SCI. ENGNG, vol. 4, n° 1, p. 3-24.

DUTRIZAC, J.E., et MACDONALD, R.J.C., (1974)

Ferric ion as a leaching medium, MINERALS SCI. ENGNG, vol. 6, n° 2, p. 59-100.

EXNER, F., et al., (1969)

Beitrag zur Drücklaugung von Zinksulfid, ERZMETALL, vol. 22, n° 5, p. 219-227.

EXNER, F., et al., (1969)

Beitrag zur Drücklaugung von Bleiglanz, ERZMETALL, vol. 22, n° 8, p. 379-381.

FORWARD, F.A., et al., (1960)

Production of high purity lead by amine leaching, PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, London, p. 823-837.

HARRISON, J.L., (1972)

Application of oxygen to the smelting and refining of lead, ADVANCES IN EXTRACTIVE METALLURGY AND REFINING, I.M.M., p. 387-398.

HAYER, F.P., et al., (1970)

Recovery of lead and sulfur from galena concentrate using a ferric sulfate leach, USBM REPORT OF INVESTIGATIONS, n° 7360.

HAYER, F.P., et al., (1976)

Recovery of zinc from zinc chloride by fused-salt electrolysis, USBM REPORT OF INVESTIGATIONS, n° 8133.

HAYER, F.P., et al., (1976)

Recovery of lead from lead chloride by fused-salt electrolysis, USBM REPORT OF INVESTIGATIONS, n° 8166.

KUXMANN, U., (1969)

Metallurgische Probleme der Gewinnung von Blei und Zink aus ihren gemeinsamen sulfidischen Erzen, ERZMETALL, vol. 22, n° 1, p. 15-22.

MATHYAS, A.G., et MACKEY, P.J., (1976)

Metallurgy of the direct smelting of lead, JOURNAL OF METALS, vol. 28, n° 11, p. 10-15.

MINING JOURNAL (1977)

Rights for new zinc winning process, 13 mai, p. 367.

MURPHY, J.E., et al., (1974)

Recovery of lead from galena by a leach-electrolysis procedure, USBM REPORT OF INVESTIGATIONS, n° 7913.

PAUL, R.L., et al., (1977)

The electrochemical dissolution of galena in aqueous solutions, N.I.M. REPORT, n° 1878.

REYNOLDS, J.E., et al., (1977)

Pilot-plant development of chloride processes for lead-zinc concentrates, LEAD-ZINC UPDATE, AIME, chap. 16, p. 301-325.

ROMANKIW, L.T., et DE BRUYN, P.L., (1963)

Kinetics of dissolution of zinc sulfide in aqueous sulfuric acid, UNIT PROCESSES IN HYDROMETALLURGY, Groupe A, p. 45-66.

SANKER, P.E., et al., (1976)

Reduction of zinc sulfide by iron, USBM REPORT OF INVESTIGATIONS, n° 8114.

SCHEINER, B.J., et al., (1975)

Lead-zinc extraction from flotation concentrates by chlorine-oxygen leaching., SOC. MIN. ENG. AIME, preprint n° 75-B-314.

SCHEINER, B.J., et al., (1977)

Chlorine-oxygen leaching of complex sulfide concentrates, TMS PAPER SELECTION, n° A-77-86.

SCHUETZE, H., (1977)

Primary lead production - What are the options ?, LEAD AND ZINC INTO THE 80'S, ZDA/LDA, session 1-4, p. 27-30.

SCHWARTZ, W., (1977)

Die Zukunft der Bleiverhüttung, BLEI-WERKSTOFF MIT ZUKUNFT, Metallgesellschaft AG., Mitteilungen aus den Arbeitsbereichen, Ausgabe 20, p. 46-55.

SPAGNOLA, J.D., (1965)

Hydrogen reduction of galena and sphalerite, USBM REPORT OF INVESTIGATIONS, n° 6662.

STANCZYK, M.H., et RAMPACEK, C., (1961)

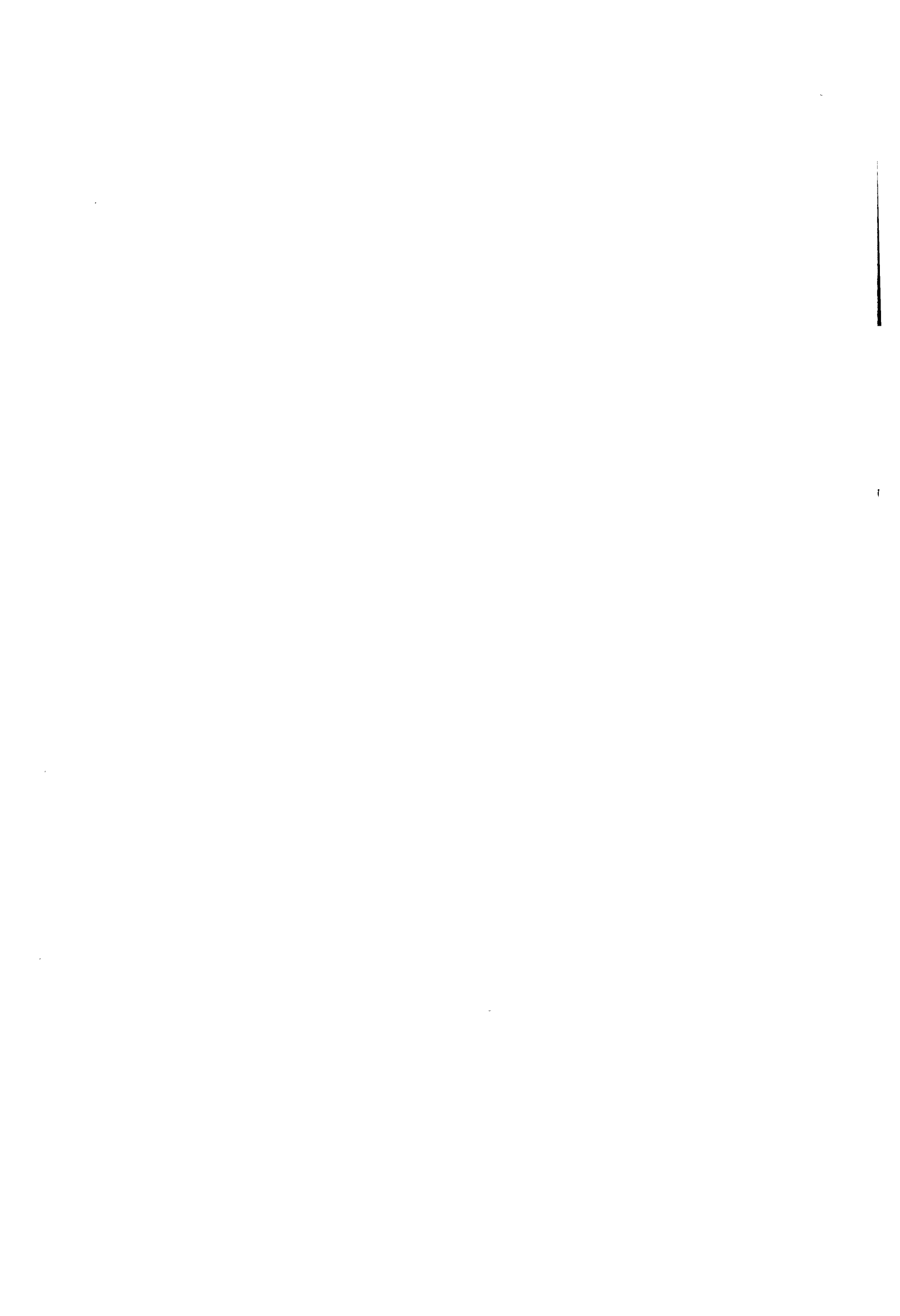
Dissolution of zinc from sphalerite at elevated temperatures and pressures, USBM REPORT OF INVESTIGATIONS, n° 5848.

STANCZYK, M.H., et RAMPACEK, C., (1962)

Recovery of zinc from ammoniacal ammonium sulphate leach solutions, USBM REPORT OF INVESTIGATIONS, n° 6038.

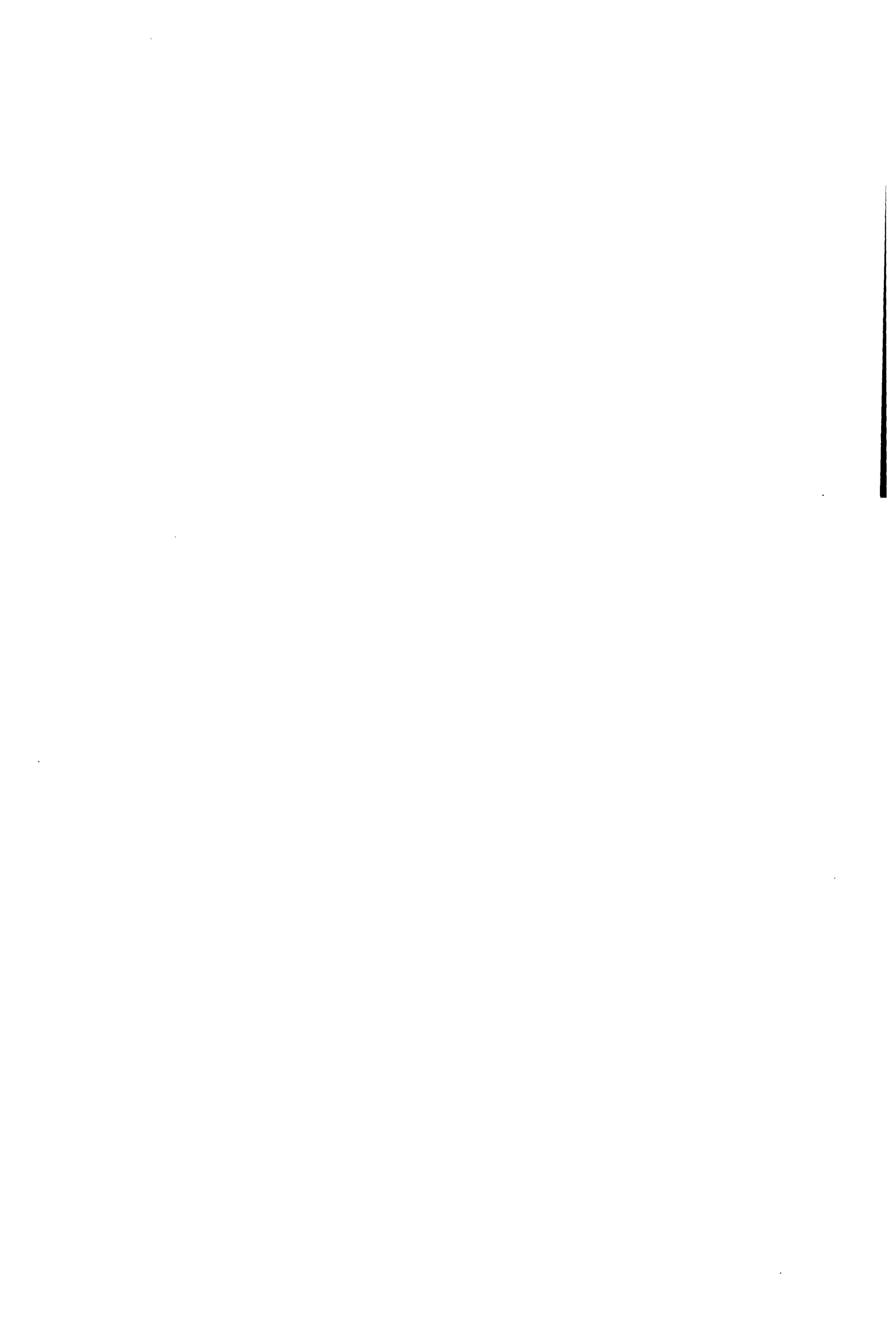
VIZSOLYI, A., et al., (1963)

Aqueous oxidation of galena under pressure in ammonia solutions, UNIT PROCESSES IN HYDROMETALLURGY, Groupe A, p. 326-344.



SECTION 3

**PROBLEMES PARTICULIERS
DES DECHETS NON VALORISABLES ET/OU TOXIQUES**



CHAPITRE 16

DECHETS NON VALORISABLES

16.1 INTRODUCTION

Dans les industries primaires du zinc et du plomb, le nombre de matières qui doivent actuellement être considérées comme non valorisables et/ou toxiques est relativement restreint.

Tous les chapitres précédents ont montré les efforts accomplis dans l'industrie pour récupérer le maximum de matériaux, ou pour neutraliser les effets nocifs de ceux qui ne peuvent, par défaut de moyens techniques et/ou économiques, donner lieu à la fabrication de produits utiles.

En ce qui concerne les déchets toxiques, il apparaît difficile d'établir un seuil de toxicité pour nombre de métaux, et à la limite, on pourrait considérer que tout élément ou composé peut être toxique à des degrés divers. Il faut donc apporter, à ce sujet, les nuances nécessaires en atténuant dans le texte ce qu'une liste brute pourrait avoir d'inquiétant.

Dans ces conditions, il apparaît que les déchets non valorisables sont extrêmement peu nombreux et comprennent :

- les résidus de précipitation du fer (jarosite-goethite) en électroextraction du zinc;
- les scories et résidus des fours thermiques à zinc et à plomb;
- les précipités complexes du traitement des effluents liquides.

16.2 RESIDUS DE PRECIPITATION DU FER

16.2.1 JAROSITE

Les résidus de jarosite représentent environ 500 kg par tonne de zinc déposé à la cathode.

Les teneurs en métaux entraînés sont variables suivant le mode de neutralisation pendant la précipitation de la jarosite, la séparation préalable éventuelle des résidus Pb-Ag, les types de concentrés alimentés, le rhéogramme global de la lixiviation, etc.

Les précipités courants de jarosite tiennent environ 30% de fer, 2 à 6% de zinc, environ 10% de soufre sulfate, un peu de cuivre, cadmium, plomb, etc. Une partie des métaux provient du grillé qui est ajouté à la précipitation pour neutraliser l'acide libéré. C'est ici qu'apparaît l'avantage du supergrillé de Dwight-Lloyd, qui contient très peu de ferrites et dont une proportion importante des métaux accessoires (Cd-Pb) a été volatilisée.

Bien qu'inerte aux agents atmosphériques, la jarosite pose un problème particulier à cause de sa nature plastique qui lui confère de très mauvaises propriétés géotechniques. Sa perméabilité est très faible et la teneur en eau, qui est de 30 à 35% après filtration, ne diminue guère au cours du stockage. Celui-ci doit donc se faire en bassins occupant environ $1,4 \text{ m}^3/\text{t}$, généralement rendus imperméables pour éviter la contamination des eaux souterraines par les métaux lourds contenus dans les solutions d'imprégnation.

De plus, après un séchage éventuel, la jarosite provoquera la formation de nuages de poussières à cause de sa fine granularité. Il sera bon de prévoir une plantation de végétaux pour des raisons de pollution et d'esthétique, afin notamment d'éviter la dispersion des métaux lourds associés.

La méthode "jaroceaux" proposée par la Société de Prayon élimine certains de ces handicaps. En effet, après la lixiviation "super acide chaude" qui laisse le plomb, l'argent et la silice dans un résidu négociable, la jarosite, précipitée en milieu neutralisé par du supergrillé D.L., est traitée à la chaux pour donner un résidu solide insoluble où sont immobilisés les métaux lourds résiduels. Le prix actuel du traitement est de l'ordre de 300 F.B./tonne de jarosite traitée, mais on récupère le prix du système d'étanchéité, et le stockage peut être réalisé en tas au lieu de creuser un bassin.

Il apparaît cependant que les systèmes de neutralisation et de solidification ne sont que des palliatifs, puisque les matériaux contenus ne font l'objet d'aucune récupération. Or, la valorisation du fer, sous forme de pellets oxydés pouvant être alimentés au haut-fourneau, permettrait la récupération, dans la C.E.E., de 100.000 à 200.000 tonnes de métal annuellement, valant donc $0,5 \text{ à } 1.10^9 \text{ FB}$.

Diverses solutions ont déjà été proposées pour tenter une valorisation plus complète des jarosites, notamment par une meilleure séparation des métaux lourds, dont l'élimination devrait, dans les conditions actuelles, être très poussée avant que le matériau ferreux puisse être accepté par les sidérurgistes.

Le système employé par D.K.H. pour Ruhr-Zink, comportant une solubilisation totale après chloruration, et la séparation sélective des métaux lourds suivant les techniques bien connues de cette Société s'est révélé très coûteux et est en voie d'abandon.

BJORLING et TOROMANOV proposent une lixiviation en milieu très acide laissant Zn et Fe en solution, une réduction de Fe^{+++} en Fe^{++} par ZnS, une neutralisation par du grillé et une précipitation du fer en autoclave pour obtenir un oxyde bien cristallisé qui est facile à filtrer et qui entraîne peu d'ions de métaux lourds.

RASTAS et al., dans un article de synthèse reprenant les résultats des essais de lixiviation des ferrites de zinc et des déterminations des diagrammes de phase $Fe_2O_3-SO_3-H_2O$ et $Fe_2O_3 - ZnO-A_2O-SO_3-H_2O$ (où $A = Na, NH_4$), ont montré qu'il existait deux possibilités intéressantes de retraitement des résidus :

- conversion hydrothermale en autoclave, qui donne, vers 160-200°, un "purple ore" à base d'hématite, contenant de la jarosite et peu de zinc; vers 220-250°, la jarosite est entièrement transformée en hématite;
- décomposition thermique du précipité, qui est séché et grillé vers 650°, ce qui décompose les sulfates basiques et transforme en sulfate l'oxyde de zinc des ferrites; ces sulfates peuvent alors être lixiviés. Si l'on emploie un grillé pau-

vre en Pb et Ag pour la neutralisation, avant la précipitation du fer, le résidu de la décomposition thermique convient pour l'alimentation du haut-fourneau.

La transformation de la jarosite en hématite est toujours avantageuse, même si le fer ne peut être valorisé, car le volume spécifique devient 2 t/m^3 et la teneur résiduelle en eau est voisine de 10% seulement.

L'élimination complète des métaux lourds, de manière à éviter toute contamination des eaux souterraines, ne peut être réalisée que par un lavage poussé des résidus, qui abaisserait, par exemple, la teneur en zinc soluble jusqu'à 0,01%, et nécessiterait un grand nombre de stades de lavage, ou par une précipitation des métaux lourds. Par ce dernier procédé, on peut, en précipitant à pH 10, obtenir le zinc et le cadmium à l'état d'hydroxydes, laissant en solution des teneurs inférieures aux prescriptions pour l'eau potable. Cependant, la solubilité des hydroxydes varie en fonction du pH et vers 6-7, la solubilité redevient notable : les métaux lourds peuvent donc être remis en solution par un lavage à l'eau de pluie. Il est donc plus sûr de précipiter les métaux lourds sous forme de sulfures, restant insolubles entre pH 4 à 7.

Le retraitement thermique de la jarosite dans un four Waelz a été pratiqué, mais les oxydes de zinc et de plomb récupérés par volatilisation ne paient pas un traitement trop coûteux, notamment à cause du charbon employé. On pourrait se demander si une volatilisation très complète de ces métaux, jointe à une métallisation des solides restants, qui pourraient ainsi constituer une alimentation directe pour les mini-aciéries, n'offrirait pas une solution plus complète au problème.

La Société de Prayon calcine la jarosite pour récupérer un gaz pauvre en SO_2 qui est recyclé au grillage D.L., et un oxyde ferrique qui peut servir de pigment grossier (asphalte par exemple). Il existe d'autres tentatives de transformation de la jarosite en pigment, mais le marché est limité (300.000 t/an en Europe ?) pour les qualités supérieures, alors que le pigment extrait de la jarosite contient encore des métaux lourds contaminants.

16.2.2 GOETHITE

Le résidu de goethite est plus riche en fer que la jarosite (45-50% au lieu de 30%) et ne contient pas de soufre sulfate; cependant, il n'y a guère de possibilité de redissoudre le zinc venant du grillé de neutralisation, et la teneur en zinc peut atteindre 5-7%.

Toutes les considérations faites à propos de la jarosite peuvent être répétées, mais on peut se demander si le résidu de goethite n'est pas justiciable des procédés d'enrichissement que l'on envisage d'appliquer aux poussières sidérurgiques, qui devraient être recyclées après élimination du zinc et du plomb.

Les perspectives de valorisation de la goethite par fabrication de pigments d'oxydes de fer ne paraissent pas meilleurs que celles de la jarosite.

16.3 SCORIES

Les scories des fours à cuve pour zinc et pour plomb représen-

tent en Europe un tonnage annuel de l'ordre de 500.000 t tenant environ 5 à 10% Zn et 0,5-1,5% Pb, ce qui donne un total de 30.000 t de Zn et 5.000 t de Pb qui sont actuellement perdus, puisque les scories sont généralement mises au terril, granulées pour sablage ou employées à la construction de digues ou de remblais. Il reste encore toutes les scories non employées accumulées au cours du temps.

Le prix actuel des métaux à valoriser semble rendre illusoire toute recherche de valorisation métallurgique, en dehors de la construction du four-cyclone dans le Harz par la Société Preussag. On considère dans la plupart des usines que les appareils comme le four Waelz ou le cubilot à vent chaud exigent trop d'énergie et de réducteur (du coke, notamment) pour être économiquement rentables. Il faut donc se tourner vers des appareils plus autogènes, et pouvant éventuellement recevoir des charges mixtes, en mélangeant la scorie à des résidus anciens de fours à creusets, à des poussières sidérurgiques ou à des déchets de galvanisation.

L'expérience du four-cyclone en Allemagne donnera peut-être des indications fort intéressantes sur les possibilités de succès des techniques de volatilisation des métaux.

Il paraît peu vraisemblable que puissent être rentables des méthodes de traitement comme la chloruration à sec, ou la lixiviation par des acides divers. Parmi les problèmes soulevés par ces techniques, on peut envisager :

- la solubilisation de la silice à l'état colloïdal;
- la consommation de réactifs par les éléments non valorisables comme le calcium, le magnésium ou l'aluminium;
- la grosse masse de fer à récupérer ou à éliminer du circuit;

- les faibles teneurs probables des solutions, rendant difficile la récupération de certains métaux ou exigeant la mise en oeuvre des techniques délicates (échanges d'ions, par exemple).

Le défaut de valorisation des scories semble cependant être de nature économique plus que technique et les espoirs d'amélioration à court terme sont peu favorables.

16.4 PRECIPITES DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS LIQUIDES

A l'heure actuelle, la plupart des usines emploient la chaux comme neutralisant et réactif précipitant des ions des métaux lourds dans les différents effluents liquides des usines métallurgiques de plomb et de zinc.

Il se forme ainsi des précipités de nature variable, mais à base de gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, produit de valeur intrinsèque faible. En général, les précipités sont finalement filtrés pour donner des boues plus ou moins humides dont le dépôt est effectué dans des bassins d'épandage qui occupent une surface considérable; le problème de surface disponible étant posé dans plusieurs usines, il est souhaitable de trouver un débouché utile pour ces précipités.

Les précipités de gypse contiennent des hydroxydes de métaux lourds en quantités trop faibles pour que leur valorisation soit payante et trop élevées pour que le gypse soit valorisé sans pénalisation pour les usages à base de plâtre ou comme modérateur de prise pour les ciments.

Ces précipités ont été et sont encore parfois traités dans les charges des four Waelz qui manquent de chaux et que l'on peut

ainsi équilibrer chimiquement à peu de frais. Les quantités ainsi consommées, en Sardaigne par exemple, sont faibles.

Certaines usines ne peuvent résoudre le problème de ces précipités qu'en les transformant en résidus solides, ce qui permet de les mettre en terril, méthode de dépôt qui exige beaucoup moins de surface et de précautions que les bassins d'épandage.

16.5 BIBLIOGRAPHIE

ABRASHEV, G., (1972)

Slag fuming by the use of liquid fuel, ADVANCES IN EXTRACTIVE METALLURGY AND REFINING, I.M.M., p. 317-326.

BJORLING, G., et TOROMANOV, I., (1975)

Kann Jarosit verwertet werden ?, G.D.M.B., HUTTENAUSSCHUSS FUR ZINK, Liège, 10 octobre.

BLANKS, R.F., et WARD, D.H., (1967)

Development of a cyclone furnace process for slag fuming, ADVANCES IN EXTRACTIVE METALLURGY, I.M.M., p. 224-244.

GEORGIEW, G., et al., (1974)

Kontinuierliches Bleischlackenverblasen mit Heizöl, ERZMETALL, vol. 27, n° 6, p. 266-269.

GORDON, A.R., et PICKERING, R.W., (1975)

Improved leaching technologies in the electrolytic zinc industry, METALLURGICAL TRANSACTIONS, vol. 6B, mars, p. 43-53.

HUGGARE, T.L., et al., (1974)

How Outokumpu conversion process raises zinc recovery, WORLD MINING, février, p. 36-42.

RASTAS, J., et al., (1973)

Treatment of iron residues in the electrolytic zinc process, TMS PAPER SELECTION, n° A-73-11.

ROEDER, A., et al., (1969)

Process for complete utilization of zinc leach residues, JOURNAL OF METALS, vol. 21, n° 8, août, p. 31-37.

CHAPITRE 17

DECHETS TOXIQUES

17.1 INTRODUCTION

Il ne peut être question, dans ce chapitre, de démarquer un traité de toxicologie des métaux et de leurs composés industriels.

La toxicité de toute substance dépend d'un grand nombre de facteurs : la nature de ses composés, le mode d'introduction dans le corps ou le mode de contact avec le corps ou la surface de la peau, sa concentration dans l'atmosphère et la résistance personnelle de l'individu exposé à ses effets.

Tous ces facteurs doivent être examinés soigneusement et leur importance relative doit être bien comprise avant de pouvoir déterminer avec précision la toxicité d'un métal ou de ses composés.

Ce chapitre montrera simplement comment le problème des métaux et produits toxiques de l'industrie primaire de production du zinc et du plomb est abordé et quelles solutions sont adoptées pour en supprimer ou en atténuer les effets.

17.2 ANTIMOINE

Le comportement toxicologique de l'antimoine et de ses composés est semblable à celui de l'arsenic, bien qu'il semble que l'activité de l'antimoine soit beaucoup moins aiguë que celle de l'arsenic.

En métallurgie du plomb, l'antimoine est presque toujours présent à l'état d'alliage avec le plomb, ou à l'état de sels; il y a alors peu de production de poussières et fumées d'antimoine ou de ses oxydes, et il n'y a pas de précautions particulières à prendre.

Le cas de l'hydrogène antimonié SbH_3 , qui peut se dégager avec AsH_3 , sera envisagé ci-dessous.

17.3 ARSENIC

Les poussières et fumées d'arsenic métallique et de trioxyde AsO_3 sont hautement toxiques, par inhalation comme par ingestion. Cependant, elles n'apparaissent guère en métallurgie extractive du plomb et du zinc, où l'arsenic est généralement oxydé à sa valence supérieure et précipité sous forme d'arséniate de calcium ou de fer. Ces composés sont très peu solubles, même à bas pH et leur mise en terril ne devrait pas po-

ser de problèmes. Cependant, par mesure de précaution, peut-être excessive, il est fréquent de stocker ces composés dans des fûts étanches ou dans des loges imperméables, en attendant une valorisation possible, mais interdite actuellement, comme fongicide en agriculture. La récupération de l'arsenic élémentaire ou du trioxyde ne se justifie pas commercialement, l'arsenic ayant très peu d'usages et le marché du trioxyde étant très largement couvert par des productions primaires (grillage de concentrés arsénifères pour donner AsO_3 , par exemple).

L'hydrogène arsénié AsH_3 est un gaz violemment toxique, qui peut être dégagé en hydrométallurgie du zinc si les ions de l'arsenic (comme de l'antimoine) sont en présence d'hydrogène naissant. Puisque la formation de ces composés ne peut avoir lieu qu'en milieu réducteur, les précautions élémentaires pour éviter leur dégagement est de s'assurer que le milieu est oxydant lorsque du zinc métallique est attaqué par une solution acide pouvant contenir As et Sb (attaque de scraps, poussières, déchets et ciments de zinc à la lixiviation). De plus, il est adéquat d'assurer une forte ventilation autour de l'appareillage employé et de détruire éventuellement AsH_3 et SbH_3 dans les gaz recueillis.

17.4 CADMIUM

Le cadmium est considéré comme le métal le plus toxique, notamment par le danger de mort que présente une exposition instantanée à des doses élevées.

Le métal lui-même est dangereux sous forme de vapeur, de fumées et de poussières, car sa toxicité s'exprime surtout par inhalation.

En métallurgie extractive, lorsqu'il y a possibilité d'émission sous les formes précitées, le meilleur moyen d'éviter tout accident est d'assurer une ventilation adéquate et des masques protecteurs si nécessaire.

Au total, le cadmium étant un métal de valeur, il est récupéré au taux moyen de 90%, en métallurgie du zinc comme du plomb.

17.5 MERCURE

Le mercure et ses composés sont considérés comme étant très toxiques et dans l'industrie métallurgique d'extraction du mercure, des précautions sévères, contre les vapeurs notamment, doivent être prises.

En métallurgie du zinc (il y a très peu de mercure dans les minerais de plomb), le mercure est souvent éliminé au grillage à cause de son bas point de volatilisation; cette élimination est plus poussée sur la grille D.L. à cause d'une température de travail nettement plus élevée qu'en lit fluidisé.

Le mercure, soit sous forme métallique, soit à l'état de sulfure ou de séléniure, est souvent bloqué à un taux élevé dans les eaux de lavage de l'appareillage "humide" qui est inséré dans la chaîne d'épuration des gaz de grillage.

Le mercure peut ainsi être récupéré des petites eaux par une filtration préalable qui le concentre, sous ses différents états, dans un résidu dont il peut être finalement valorisé.

Le mercure peut ne pas être récupéré; dans ce cas, il est éliminé dans le résidu de gypse qui dérive de la neutralisation des petites eaux par la chaux.

Une partie du mercure peut échapper aux systèmes d'épuration des gaz et se retrouver finalement dans l'acide sulfurique. Il existe divers procédés qui permettent l'élimination du mercure contenu dans l'acide, généralement par précipitation d'un composé insoluble comme le sulfate, le chlorure, l'iodure, le sulfure. Aucun procédé ne possède d'avantages évidents et une étude d'ensemble a montré qu'il faut chercher des méthodes adaptées à chaque usine en particulier.

Il semble cependant préférable de séparer le mercure à partir des gaz de grillage, et la Société OUTOKUMPU a proposé un procédé original par sulfatation à l'aide d'acide concentré; on recueille ainsi du sulfate de mercure et des composés de sélénium, que l'on peut traiter pour produire finalement du mercure à 99,99% avec une récupération de 99,5% et un résidu de sélénium à valoriser.

17.6 SELENIUM

Le sélénium n'est pas très toxique, sauf sous forme élémentaire à l'état de très fines poussières et surtout par son composé hydrogène H_2Se qui fait partie d'une famille bien connue comme avec H_3As et H_3Sb notamment.

Le sélénium est très peu abondant dans les concentrés de blende; il est volatilisé au grillage et se condense souvent en association avec le mercure; ses possibilités de valorisation apparaissent donc liées à la valorisation du mercure.

Après concentration, il devrait être traité avec les résidus semblables de la métallurgie du cuivre, ou, éventuellement, de la métallurgie du plomb.

En métallurgie du plomb, le sélénium est extrait du métal en cours de raffinage, avec le triple alliage Zn-Pb-Ag. Après volatilisation du zinc, l'alliage Pb-Ag est coupellé et le sélénium est volatilisé au cours de cette oxydation, puis recueilli dans les eaux de lavage des gaz. Il peut être directement précipité à l'état élémentaire par réduction avec SO_2 .

17.7 THALLIUM

Le thallium est un toxique surtout par son sulfate Tl_2SO_4 , qui peut servir de raticide.

Le thallium est surtout un sous-produit de la métallurgie du zinc et, plus précisément, de son sous-produit le cadmium. Avant électrolyse de ce métal, la solution doit être purifiée, et le thallium contenu est généralement séparé sous forme de chromate insoluble Tl_3CrO_4 .

17.8 BIBLIOGRAPHIE

BROWNING, E., (1961)

Toxicity of industrial metals, Butterworths, London.

COTTON, M.L., et al., (1977)

Removal of arsine from process emissions, METALLURGY SOCIETY OF CIM, ANNUAL VOLUME, p. 205-209.

KOLA, R., (1977)

Entfernung von quecksilber aus Schwefelsäure, ERZMETALL, vol. 30, n° 12, p. 559-561.

KUIVALA, A., et POIJARVI, J., (1977)

Entfernung von quecksilber und Selen aus Röstgasen, ERZMETALL, vol. 30, n° 12, p. 555-558.

LANSCHÉ, A.M., (1967)

Selenium and tellurium - A materials survey, USBM INFORMATION CIRCULAR, n° 8340.

MENTCH, R.L., et LANSCHÉ, A.M., (1958)

Cadmium - A materials survey, USBM INFORMATION CIRCULAR, n° 7881.

PENNINGTON, J.W., (1959)

Mercury - A materials survey, USBM INFORMATION CIRCULAR, n° 7941.

RASTAS, J., et al., (1971)

Mercury recovery from SO₂ - rich smelter gases, ENG. MIN. J., avril, p. 123-124.

ROZLOVSKII, A.A., (1975)

Behavior of arsenic in the production of non ferrous metals, SOVIET JOURNAL OF NON FERROUS METALS, vol. 16, n° 11, p. 21-24.

ROZLOVSKII, A.A., et BOGDANOV, V.A., (1976)

Processing arsenical by products at non ferrous metal-lurgy enterprises, SOVIET JOURNAL OF NON FERROUS METALS, vol. 17, n° 2, p. 32-35.

SECTION 4

ASPECTS TECHNICO-ECONOMIQUES DE LA VALORISATION DES DECHETS

CHAPITRE 18

INFLUENCE DES RETRAITEMENTS SUR L'APPROVISIONNEMENT

DE LA C.E.E. EN METAUX ET PRODUITS DIVERS

18.1 INTRODUCTION

Il est impossible de connaître avec exactitude l'influence des retraits des résidus divers et complexes des métallurgies extractives du plomb et du zinc en raison du manque de statistiques détaillées sur un certain nombre de métaux mineurs et de produits accessoires.

D'autre part, même si on connaissait les valeurs globales de production, il serait encore nécessaire de répartir les données entre différentes sources dont l'origine est souvent incertaine, complexe ou même dissimulée.

Etant donné la variété des renseignements disponibles, il a paru opportun de subdiviser ce chapitre suivant les matériaux disponibles plutôt qu'en fonction de l'origine et du mode de production.

Dans tout ce chapitre, les chiffres de production concernent l'année 1975, sauf indication spécifique.

18.2 ACIDE SULFURIQUE ET DERIVES DU SOUFRE

Les usines à plomb et à zinc de la C.E.E. ont une capacité de production d'acide sulfurique comprise entre 2,9 et 3 millions de tonnes de H_2SO_4 monohydraté à 100%.

Si on admet que le taux de conversion moyen est de 97,5%, une récupération complète du SO_2 conduirait à une augmentation de capacité de 75.000 t/an environ, correspondant à une consommation de soufre de 25.000 t/an, c'est-à-dire une fraction négligeable de la production de soufre élémentaire en Europe (4,8 millions de tonnes longues en 1974).

18.3 ANTIMOINE

La production d'antimoine par les fonderies des pays de la Communauté a atteint environ 8800 t en 1975, mais ce chiffre ne concerne pas l'antimoine contenu dans le plomb antimonieux ou les composés d'antimoine. Le seul producteur de minerai de Sb est l'Italie (1028 t de Sb contenu).

Il est difficile de discerner, dans les chiffres de production, la part de l'antimoine récupéré des métallurgies du zinc et du plomb. En métallurgie du zinc, l'antimoine est éliminé avec les résidus de fer, et s'y trouve à une teneur tellement basse qu'il peut être considéré comme non-récupérable. Par contre, il est assez bien valorisé en pyrométallurgie du plomb, où il apparaît sous forme d'antimoniate sodique pouvant être transformé en métal ou en plomb antimonieux; on peut alors escompter un rendement de récupération de l'ordre de 60%.

18.4 ARGENT ET AUTRES METAUX PRECIEUX

La production minière de la Communauté, exprimée en métal contenu, est évaluée à 159,2 t, que l'on peut essentiellement attribuer aux minerais sulfurés de tous types, et notamment aux minerais de plomb et de zinc. En général, la galène est nettement plus argentifère que la blende, et les concentrés de plomb surtout apportent de l'argent et un peu d'autres métaux précieux.

Etant donné leur valeur, tous ces métaux sont soigneusement récupérés et on peut estimer que l'argent a un taux de récupération métallurgique de l'ordre de 95%.

Il est à noter que les capacités de production de la C.E.E. sont entièrement localisées dans les raffineries de plomb, et que la sommation de ces capacités serait illusoire pour déterminer la production d'argent, puisque deux des raffineries les plus importantes appartiennent à des fondeurs intégrés plomb-cuivre.

Une amélioration du taux de récupération de l'argent, par exemple, ne fournirait éventuellement à la C.E.E. qu'un accroissement de métal disponible se montant au plus à 2-3 dizaines de tonnes par an.

18.5 ARSENIC

L'arsenic des concentrés de blende est généralement bloqué sous forme d'arséniate de fer dans les résidus de lixiviation, ou dans la jarosite et la goethite; il s'y trouve à l'état d'impureté peu abondante, et gênante seulement en cas de retraitement de ces résidus.

L'arsenic des concentrés de plomb est réparti dans la scorie, éventuellement dans le speiss et/ou la matte, et surtout dans le plomb d'oeuvre où il est aisément soluble. L'arsenic est éliminé au raffinage oxydant, soit sous forme d'oxyde As_2O_3 , soit sous forme d'arséniate calcique, composé qui présente très peu d'intérêt.

La production d' As_2O_3 , qui représente 97% des usages de l'arsenic, est surtout issue du traitement de concentrés d'arséno-pyrite ou de concentrés de cuivre; en 1973, cette production a utilisé moins de 50% de la capacité installée. Le rôle que pourrait jouer, dans l'approvisionnement global, l'arsenic récupéré en métallurgie du plomb paraît, pour de nombreuses années encore, tout-à-fait négligeable.

18.6 BISMUTH

Le bismuth contenu dans les concentrés de blende est à teneur

très faible et peut être négligé.

Le bismuth des concentrés de galène est bien récupéré au raffinage du plomb d'oeuvre; on peut escompter une production moyenne de 500 g de bismuth par tonne de plomb raffiné. Or, les pays de la C.E.E. ont produit en 1975 un total de 572.000 t de Pb raffiné primaire et la production de Bi devrait donc se situer vers 300 t. En fait, les pays de la Communauté ont produit, en 1973, 978 t de Bi raffiné, ce qui montre qu'une partie de l'approvisionnement est fournie par des pays étrangers exportateurs de concentrés ou de métal brut.

Les statistiques disponibles ne permettent pas de mieux évaluer l'économie de ce métal en Europe; il semble cependant, à cause de la nécessité d'éliminer complètement le bismuth du plomb raffiné, que la récupération est à son niveau économique maximum, et que les disponibilités en Bi dépendent surtout d'une augmentation, peu probable sans doute, de la production de plomb raffiné.

18.7 CADMIUM

La capacité de production de cadmium dans la Communauté est de 5670 t/an, tandis que la production s'est élevée à 3379,1 t en 1975.

On considère que la récupération est de 2,5 à 3 kg par tonne de zinc primaire. Par conséquent, avec une production de 1.043.200 t de zinc, la Communauté devrait produire environ 3.000 t de Cd. Il est cependant possible que certains résidus, poussières, scraps, etc, soient importés de pays tiers pour être raffinés en Europe.

Le cadmium des concentrés de plomb peut accompagner la galène, mais le plus souvent, il est un sous-produit de la blende incluse dans ces concentrés. Le cadmium est alors volatilisé au grillage et à la réduction, et passe dans des poussières que l'on peut recycler jusqu'à ce que leur teneur soit suffisante pour une valorisation directe du cadmium.

Ces sous-produits sont alors traités avec les poussières et les ciments de la métallurgie du zinc pour produire du Cd métallique par voie sèche ou par voie humide.

Au total, on peut considérer que la récupération du cadmium est de l'ordre de 90%, valeur élevée peu susceptible d'accroissement considérable dans le futur.

Faut-il rappeler que la totalité du Cd marchand vient des concentrés de zinc et de plomb, et que le recyclage des déchets est peu important.

18.8 COBALT ET NICKEL

En métallurgie du plomb, ces métaux sont recueillis, soit dans un speiss de fonderie, soit dans l'écume cuprifère du raffinage. Ces deux matériaux sont généralement traités pour cuivre; le cobalt et le nickel accompagnent principalement le cuivre dans la matte et deviennent alors des sous-produits de cette métallurgie.

En métallurgie du zinc, le cobalt et le nickel, le premier surtout, sont des impuretés très nocives à l'électrolyse, et ils sont éliminés à la purification dans des ciments qui récupèrent 50 à 60% de l'alimentation (le reste est laissé

dans les résidus de lixiviation). Actuellement, les ciments sont mal valorisés; en partant de l'hypothèse :

rapport Co/Zn des solutions de purification : 300 mg/150 g, soit 0,002

on peut donc espérer une production de cobalt de 2000 t/an environ, alors que la production totale actuelle de la C.E.E. atteint 1100 t en France (surtout à partir de concentrés marocains) et 340 t en Allemagne (principalement à partir des cendres de pyrites); la production belge provient essentiellement de matériaux divers originaires du Zaïre. La production mondiale étant de l'ordre de 20.000 t, on pourrait se demander si la C.E.E. ne pourrait se rendre plus indépendante des marchés extérieurs en incitant à la récupération la plus complète possible du cobalt contenu dans les concentrés de zinc.

18.9 CUIVRE

Les pays de la C.E.E. ont, en 1975, produit 13.600 t de Cu dans des concentrés, 292.600 t de Cu blister et 894.000 t de Cu raffiné; ils ont en même temps consommé 1.964.000 t de cuivre raffiné.

Le cuivre contenu dans les concentrés de plomb est partiellement inclus dans la production de Cu blister, ainsi qu'une partie du cuivre contenu dans les ciments de purification du zinc.

Le cuivre provenant des concentrés de galène est bien valorisé, avec un rendement de 80 à 95% suivant le degré d'intégration des groupes industriels; qu'il vienne du four water-jacket à plomb ou du four Imperial Smelting, le cuivre est recueilli

dans le plomb d'oeuvre et enlevé au raffinage sous forme d'écume partiellement sulfurée, ou recueilli dans une matte; ces deux derniers matériaux sont généralement retraités pour enrichissement en cuivre, convertissage et production du Cu blister.

Les ciments de cuivre suivent une voie parallèle, ou bien sont traités par lixiviation oxydante pour fournir du sulfate de cuivre commercial. Le cuivre des concentrés de zinc est récupéré avec un rendement moyen de 60%.

Au total, il semble que le cuivre provenant de ces deux métallurgies pourrait se monter à une dizaine de milliers de tonnes par an, en exceptant la production de l'usine à plomb de Hoboken, qui est spécifiquement une fonderie plomb-cuivre capable de 30.000-40.000 t/an.

Les résidus des métallurgies du plomb et du zinc apportent donc à la C.E.E. entre 1 et 5% de sa consommation de cuivre, sans espoir d'améliorer nettement des rendements de récupération déjà élevés.

18.10 ETAIN

L'étain des concentrés de zinc est perdu; il ne représente qu'une quantité minime.

L'étain des concentrés de plomb passe dans le bullion de plomb à la réduction et est enlevé au raffinage par oxydation. Par le procédé Harris, il se forme des écumes sodiques retraitées par voie humide, ce qui donne finalement du stannate de calcium qui peut être valorisé par réduction en un alliage Pb-Sn, ou par intégration dans une charge de four à cassitérite.

Tous les concentrés de galène ne contiennent pas de l'étain. Par conséquent, en tablant sur une teneur en étain du plomb d'oeuvre de 1/1000, les usines à plomb de la C.E.E. pourraient fournir au maximum environ 600 t d'étain par an, sur une consommation totale de 50.000 t.

18.11 GERMANIUM ET GALLIUM

La très faible teneur en gallium des concentrés de zinc et de plomb rend sa récupération économiquement injustifiée actuellement. Il semble que seule la société Toho Zinc Company, au Japon, récupère ce métal à côté des fabricants d'alumine. La production a atteint 16.000 kg en 1973.

Le germanium est essentiellement un sous-produit de la fabrication du zinc par électrolyse, mais la faible demande actuelle conduit à une récupération limitée de ce métal dans quelques usines seulement (une vingtaine de tonnes contenues dans des oxydes bruts). Une augmentation de production serait aisée à obtenir si le marché le demandait.

18.12 INDIUM

La production de ce métal provient surtout des métallurgies du zinc et du plomb; elle est de l'ordre de 50 t/an dans le monde.

Il semble que ce métal connaisse un accroissement de consommation actuellement, ce qui en maintient le prix à un niveau élevé. Par conséquent, les Sociétés qui sont équipées ont avantage à récupérer le métal, notamment à partir des poussières

et de résidus de raffinage ou de purification. Des stocks anciens pourraient fournir un supplément de métal si nécessaire.

18.13 MERCURE

Les statistiques de production de ce métal ne distinguent pas le métal primaire, fourni par des minerais propres, ou le métal secondaire produit dans d'autres métallurgies.

En Europe, les productions de l'Allemagne et de l'Irlande viennent de récupérations, de concentrés de plomb-zinc pour la première (avec des résidus et des déchets), de concentrés de cuivre pour la seconde; ces productions valent 110 t et 10,7 t, respectivement. Par contre, l'Italie produit au total 1093 t, soit 11,4% de la production mondiale.

La consommation est en déclin lent, mais constant, tout comme le prix du métal; or, il est vraisemblable que les prescriptions pour la pollution de l'environnement obligeront finalement les producteurs de plomb et surtout de zinc à épurer complètement les gaz (ou l'acide sulfurique produit de sorte qu'il apparaîtra une production fatale pouvant être estimée à quelques centaines de tonnes par an.

18.14 SELENIUM ET TELLURE

Le sélénium et le tellure proviennent surtout des boues anodiques de raffinage électrolytique du cuivre blister. C'est pourquoi les producteurs de la C.E.E. sont les deux sociétés (M.H.O. et N.A.) qui possèdent des fonderies plomb-cuivre.

La production mondiale est voisine de 1000 t/an pour le sélénium et 150 t/an pour le tellure.

Les ressources de sélénium sont essentiellement attribuées aux minerais de cuivre, tandis qu'une partie de celles de tellure est contenue dans les minerais de plomb. Cependant, il est peu probable que les récupérations de ces deux métaux dans les usines à plomb et à zinc, même par filtration des petites eaux contenant des séléniures de mercure, puissent apporter une contribution importante au marché.

18.15 THALLIUM

La production actuelle de thallium (une vingtaine de tonnes par an) vient presque exclusivement des minerais de zinc, mais il n'existe pas de facteur de conversion connu. Comme la teneur initiale en métal est très faible, il est probable que ce facteur est petit si l'extraction du métal doit rester économique.

Bien que la production du thallium soit liée à la production du zinc, il est possible qu'une augmentation de production pourrait aisément être réalisée dans le cadre des usines à zinc existantes.

18.16 CONCLUSIONS

Dans la Communauté, il apparaît que la production des sous-produits venant de divers stades du traitement métallurgique des métaux non ferreux joue des rôles divers. Certains sous-

produits n'ont, dans leur marché global, qu'une importance très relative (arsenic, cobalt, cuivre, étain, mercure, sélénium) parce que leur production principale vient de minerais propres, ou de sous-produits d'autres métallurgies. Cependant, pour certains de ces métaux, il y aurait intérêt à optimiser leur production, étant donné le peu d'élasticité de leur marché (étain, par exemple) ou la dépendance absolue vis-à-vis de pays tiers pour leur approvisionnement (cobalt, par exemple). Généralement, les sociétés industrielles considèrent qu'un accord européen devrait être réalisé pour le retraitement économique des sous-produits et résidus.

Certains métaux provenant des métallurgies du plomb et du zinc y ont leur source principale (cadmium, thallium, indium); leur production est strictement liée à la production des métaux principaux, car l'influence économique de leur production sur le chiffre d'affaire total est tellement faible qu'elle ne pourra jamais infléchir la production du métal principal.

Enfin, quelques sous-produits ont un rôle particulier (acide sulfurique, antimoine) que le manque de détails dans les statistiques ne permet pas de mieux analyser.

18.17 BIBLIOGRAPHIE

BAUER, W., (1976)

*METAL STATISTICS 1965-1975, Metallgesellschaft A.G.,
Frankfurt am Main.*

Minemet, Direction Marketing, (1977)

*IMETAL-ANNUAIRE STATISTIQUE MINEMET 1976, Service Etudes
et Statistiques, Paris.*

Minemet, Direction Marketing, (1977)

*IMETAL - GUIDE MINEMET 1977 - METAUX NON FERREUX, Service
Etudes et Statistiques, Paris.*

Mining Journal, (1976)

MINING ANNUAL REVIEW, London, juin.

Staff, Bureau of Mines, (1975)

MINERAL FACTS AND PROBLEMS, USBM Bulletin 667.

World Mining, (1976)

*YEARBOOK, CATALOG, SURVEY AND DIRECTORY NUMBER, vol. 29,
n° 7, 25 juin.*

CHAPITRE 19

INFLUENCE DES RETRAITEMENTS SUR LES PROBLEMES DE

POLLUTIONS DIVERSES ET DE SITES INDUSTRIELS

19.1 INTRODUCTION

Les chapitres précédents ont montré à suffisance que les retraits de matières diverses pratiqués actuellement dans la métallurgie extractive du plomb et du zinc résolvent un certain nombre de problèmes, mais peuvent aussi en faire naître d'autres, généralement moins aigus ou moins urgents, mais cependant bien réels.

Les rejets finals des opérations métallurgiques devraient être produits avec une structure mécanique et une composition chimique telles que leur mise en dépôt présente le minimum de nuisances à tous points de vue, ou qu'une utilisation externe

puisse les consommer entièrement par absorption (fondations, remblais, charges diverses) ou par transformation (pigments, ciments). Le problème des valorisations absolues est évidemment posé dans des aspects techniques et économiques qui ne trouvent pas souvent de solution adéquate, mais qui, par leur intérêt intrinsèque, pourraient provoquer des recherches communes aux producteurs et aux utilisateurs.

19.2 SCORIES

Les scories sont généralement des matériaux remarquablement inertes, qui peuvent facilement être stockés en terrils de surface; elles peuvent aussi servir de remblais ou de fondations pour les travaux de génie civil.

Les scories des fours à plomb et à zinc peuvent encore contenir ces métaux à des teneurs notables, mais qui ne justifient pas leur récupération économique. Que celle-ci soit réalisée ou non ne modifie pas les propriétés mécaniques et chimiques des scories, qui ne posent donc aucun problème de pollution.

Par contre, leur mise au terril a une certaine importance, puisqu'il y a transformation du site par construction d'une butte artificielle qui peut ne pas être esthétique.

A défaut d'une meilleure valorisation chimique (cimenterie ? verrerie ?), les scories peuvent être stockées sans danger, ou employées comme remblais ou fondations, ou dans les opérations de sablage et grenailage de l'industrie mécanique.

19.3 AUTRES RESIDUS SOLIDES CONTENANT DES METAUX LOURDS

Les procédés de purification des solutions électrolytiques de zinc et ceux de raffinage des plombs d'oeuvre produisent un certain nombre de résidus solides et secs contenant des métaux lourds, plus ou moins combinés, qui sont actuellement peu ou mal valorisés et qui doivent être stockés dans des conditions précises, pour éviter des contaminations après altération atmosphérique par exemple.

Ces résidus (écumes, mattes, speiss, céments, sels insolubles, etc) ne sont généralement ni très pondéreux, ni très volumineux, mais on exige souvent qu'ils soient enfermés dans des fûts étanches ou dans des loges bétonnées et couvertes.

Certains de ces matériaux contiennent des éléments valorisables à la seule condition que le processus de traitement soit économique (cuivre, cobalt, étain, antimoine, etc); le marché est souvent assez ouvert pour qu'il n'y ait pas de problèmes de débouchés, à condition que le métal produit réponde aux normes de vente (pureté, par exemple).

D'autres matériaux contiennent des métaux aux débouchés très limités (indium, thallium, germanium); même en possession d'un procédé de traitement correct, les usines ne sont pas certaines de pouvoir écouler leur production à des conditions rentables.

Il serait intéressant ici de pouvoir trouver des procédés de retraitement qui permettraient d'éliminer les problèmes de stockage de ces résidus, et qui auraient l'avantage supplémentaire de remettre dans les circuits commerciaux des matériaux de valeur sans pour autant perturber l'équilibre des marchés.

19.4 RESIDUS DE LIXIVIATION ET DE TRAITEMENT DES EAUX

Les résidus de lixiviation et de traitement des eaux sont certainement ceux qui posent actuellement les problèmes de dépôt les plus difficiles. Tels qu'ils sont produits dans les processus normaux, soit de retraitement des résidus zincifères avec précipitation de fer, soit de neutralisation des eaux résiduaires du lavage des gaz des fours à zinc et à plomb, ces résidus sont obtenus en quantités importantes sous forme de boues plastiques très humides, non cohérentes et chargées de métaux lourds dans une matrice de composés ferriques ou de gypse.

En général, ces résidus sont stockés tels quels en bassins d'épandage, imperméabilisés par des feuilles de plastique pour éviter la pollution des eaux souterraines par lixiviation des métaux lourds.

Si les éléments principaux (composés de fer ou gypse) peuvent être considérés comme insolubles dans les conditions normales d'exposition aux agents atmosphériques, il n'est pas certain que les métaux lourds, précipités sous forme d'hydroxydes, ne sont pas susceptibles d'être remis en solution par une lixiviation atmosphérique donnant des solutions à bas pH.

Etant donné ce danger de redissolution des métaux lourds d'une part, et le volume très important qu'il faut immobiliser pour le stockage, d'autre part, il apparaît souhaitable que des solutions nouvelles pour le retraitement de ces résidus puissent être trouvées; pour certaines usines situées dans des zones semi-urbaines, où l'espace est mesuré, il est urgent de résoudre le problème de ces résidus, soit par une valorisation complète ou partielle (transférant éventuellement les problèmes de pollution dans d'autres usines ou sous d'au-

tres formes plus accessibles), soit par une immobilisation physico-chimique diminuant le volume, la plasticité et les possibilités de redissolution des métaux lourds occlus.

Ici encore, le nombre de matériaux commercialisables que l'on pourrait extraire de ces résidus est très limité, et ce n'est que par une association de toutes les parties concernées qu'une solution technique pourrait être trouvée.

19.5 BIBLIOGRAPHIE

GORDON, A.R., (1977)

Improved use of raw material, human and energy resources in the extraction of zinc, ADVANCES IN EXTRACTIVE METALLURGY, I.M.M., London, p. 153-160.

MEISEL, G.M., (1974)

New generation zinc plants, design features and effects on costs, JOURNAL OF METALS, vol. 26, n° 8, p. 25-32.

SHOME, S., (1977)

Environmental considerations and the modern electrolytic zinc refinery, LEAD-ZINC UPDATE, AIME, chap. 14, p. 273-289.

TAYLOR, J.C., (1978)

Occupational health and safety in metallurgical plants, CIM BULLETIN, vol. 71, n° 794, juin, p. 141-157.

VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE, (1975)

Auswurfbegrenzung Bleihütten, VDI-RICHTLINIEN, VDI 2285, décembre.

ZDA/LDA, (1977)

Impact of higher environmental standards, LEAD AND ZINC INTO THE 80'S, session 1.5, p. 31-35.

CHAPITRE 20

ECONOMIE GENERALE DES PROCÉDES DE RETRAITEMENT

20.1 INTRODUCTION

Il est possible d'évaluer grossièrement l'impact de la valeur de certains métaux accessoires dans les concentrés de plomb et de zinc, comme on l'a fait récemment au Symposium du ZDA/LDA.

Dans le monde occidental, on a estimé que l'argent et le cuivre représentent 25 à 30% de la valeur des deux métaux principaux, alors que d'autres produits comme le cadmium, le mercure, le bismuth et les dérivés du soufre interviennent également.

On peut aussi constater, par exemple, que 60 à 70% du plomb et du zinc proviennent de minerais mixtes (où le rapport Pb/

varie de 4/1 à 1/4, avec le cuivre inférieur à 1/5 du total des métaux produits) qui fournissent également 40% de la production totale d'argent.

On ne peut cependant que déplorer le manque de données précises au sujet de la récupération des métaux et produits accessoires, mais il est compréhensible que les usines tiennent à garder secrets les résultats techniques et financiers qui sont dus à la qualité de leur travail de recherche et de développement et à l'expérience et à l'habileté de leur personnel.

20.2 SOUS-PRODUITS FATALS

Certains sous-produits des métallurgies du plomb et du zinc sont à valoriser, ou neutraliser, ou stocker, ou éliminer, à n'importe quel prix. Par exemple, il n'est pas imaginable que les dérivés du soufre soient à nouveau, comme dans les temps passés, déversés directement dans l'atmosphère. Par conséquent, il est indispensable de récupérer le soufre sous une forme quelconque au cours du processus de traitement, quels que puissent être les débouchés immédiats des produits de transformation (H_2SO_4 , SO_2 liquide, soufre élémentaire) ou les inconvénients de la neutralisation en un résidu facile à écarter (gypse, sulfates solides).

D'autre part, certains procédés de traitement exigent, on l'a déjà fait observer, une élimination techniquement complète d'impuretés diverses, qui ont ou non l'avantage de pouvoir être valorisées, ou qui doivent être entreposées avec des précautions particulières.

L'imbrication des processus de traitement les uns dans les autres, les difficultés de répartition des frais opératoires entre les différentes productions, l'appartenance à des groupes industriels intégrés ou non, l'état du marché local, tous ces facteurs ont sur l'économie des procédés de retraitement une influence qu'il serait bien hasardeux de vouloir estimer.

20.3 TRAVAUX DE L'USBM

Au "Bureau of Mines" des Etats-Unis, un groupe dirigé par A. PETRICK a tenté d'évaluer les aspects économiques des métaux obtenus comme sous-produits, dans le cadre de la métallurgie américaine. Parmi les métaux de base étudiés figuraient le plomb et le zinc, et les sous-produits analysés ont été l'antimoine et le bismuth, d'une part, le cadmium, le germanium, l'indium et le thallium, d'autre part.

L'étude comporte toujours l'examen du système métallurgique principal, avec ses caractéristiques techniques et le rhéogramme synthétique montrant les points de sortie des sous-produits, la recherche du coût marginal et de l'incrément de coût de production des sous-produits, la structure et l'organisation industrielles du secteur, et les données d'évolution du prix, du coût et de la production de ces métaux. Pour certains de ceux-ci, il est alors possible de construire des diagrammes donnant, année par année, leur prix moyen en fonction du tonnage de production, et aussi en fonction de la production par unité de poids du métal de base.

Cette étude a permis de mettre au point un cadre général d'analyse, en incorporant les concepts actuels de production des sous-produits et de théorie des prix. Toutes les conclusions tirées de l'étude sont intéressantes; elles concernent

la généralisation des courbes prix-production, la classification des métaux de base et des sous-produits, leur importance économique et stratégique, le problème des fiabilités des données, la méthodologie de travail et les sujets à approfondir. Parmi ceux-ci on en trouve qui peuvent notamment s'appliquer au plomb et au zinc :

- relation entre les nouvelles sources de production et la courbe actuelle prix-production;
- relation entre la taille de l'usine et l'abandon des sous-produits dans les résidus;
- relation entre les sources secondaires et les sources actuelles de production;
- relation entre les pertes de sous-produits et les aspects technico-économiques des procédés d'obtention, compte-tenu de l'importance relative vis-à-vis du métal de base.

20.4 CONCLUSION

L'évaluation des aspects économiques des procédés de retraitement ne serait possible qu'après analyse de nombreuses données industrielles qui font actuellement défaut. Des canevas d'étude et de travail existent, mais le manque de précision dans le détail des analyses ne permet pas de fournir des valeurs acceptables, pouvant servir de bases à des recommandations spécifiques.

20.5 BIBLIOGRAPHIE

PETRICK, A., et al., (1973)

*The economics of byproduct metals (in two parts), 1.
Copper system, USBM INFORMATION CIRCULAR, n° 8569*

PETRICK, A., et al., (1973)

*The economics of byproduct metals (in two parts), 2.
Lead, zinc, uranium, rare-earth, iron, aluminium, titanium and lithium systems, USBM INFORMATION CIRCULAR, n° 8570.*

SCHACK, C.H., et CLEMMONS, B.H., (1965)

*Review and evaluation of silver-production techniques,
USBM INFORMATION CIRCULAR, n° 8266.*

SMETS, L.L., et KOVACH, Y., (1977)

*METALS ANALYSIS AND OUTLOOK, Charter Consolidated Ltd,
London, n° 4, septembre.*

ZDA/LDA, (1977)

*Economics of production, LEAD AND ZINC INTO THE 80'S,
Session 2.6, p. 71-74.*

SECTION 5

**CONCLUSIONS
ET RECOMMANDATIONS GENERALES**

CHAPITRE 21

PRODUCTION METALLURGIQUE ACTUELLE

21.1 ACTIVITES INDUSTRIELLES

21.1.1 EMISSIONS GAZEUSES

Presque toutes les usines émettant des gaz contenant SO_2 + SO_3 les traitent par conversion en acide sulfurique par le procédé de contact. Nombre d'usines récentes emploient la double catalyse, tandis que les autres se contentent de la simple catalyse; le rendement de conversion est inférieur à 100%, mais les émissions de SO_2 en marche normale sont enregistrées en continu et sont toujours inférieures aux normes imposées, sauf à l'arrêt et à la mise en marche des installations.

Ces problèmes peuvent être résolus en partie par l'exhaussement des cheminées, et surtout par le retraitement des gaz de queue, pour lesquels on possède des méthodes de neutralisation de la petite quantité de SO_2 non transformé.

L'emploi de ces méthodes devrait être évalué aux points de vue techniques et économiques afin de pouvoir répondre à un éventuel durcissement des normes actuelles.

21.1.2 *POUSSIÈRES ET FUMÉES*

L'épuration des gaz contenant des poussières et fumées peut se faire à sec ou humide, ou par les deux systèmes successivement. Poussières et fumées peuvent être gênantes mécaniquement, ou bien encore constituer un danger par leur toxicité ou une ressource non négligeable à cause de la nature des éléments et composés contenus. Il apparaît que la récupération des poussières et fumées doit être réalisée afin d'assainir les atmosphères de travail (ventilation des locaux), d'éliminer des substances nocives pour les travailleurs ou pour les produits qui les concentreraient, ou de récupérer des matériaux de valeur dont ces poussières et fumées peuvent être une source essentielle.

Les cas du plomb, du cadmium et du mercure, notamment, doivent faire l'objet d'études plus détaillées, donnant une meilleure représentation bilantaire de l'évolution de ces métaux ou de leurs composés au cours des diverses opérations métallurgiques et ce dès la mise en oeuvre des concentrés (manutentions complètes).

21.1.3 SCORIES

Il est difficile d'imaginer que le retraitement des scories se fasse sur une autre base que la récupération du zinc et du plomb, mais la valeur actuelle de ces métaux n'est pas suffisante pour encourager le retraitement et les scories sont, soit mises au terril, soit employées comme matériau de construction ou d'usure. Dans ce dernier cas, les éléments de valeur sont entièrement perdus.

Le traitement direct des scories liquides par slag fuming ne s'est pas implanté en Europe; leur retraitement après solidification est consommateur d'énergie de refusion, dont la valeur est souvent injustifiée vis-à-vis des métaux récupérés.

Seuls semblent pouvoir présenter une certaine chance de succès les procédés de fusion presque autogène, du type four-cyclone, mais la durée de vie de ces fours, les frais d'investissement et les coûts opératoires ne sont pas encore précisés, de sorte que les usines ne sont guère disposées à se lancer dans la mise en exploitation de tels procédés, qui apparaissent cependant prometteurs à d'autres points de vue.

1.4 MATTES, SPEISS, ECUMES ET CEMENTS DIVERS

La plupart des usines produisant ces diverses matières, qui contiennent souvent de petites quantités de métaux intéressants sous une forme qui rend leur valorisation difficile, n'ont pas une capacité de production suffisante pour mettre au point, puis réaliser industriellement un traitement efficace et complet.

Si quelques-unes de ces matières peuvent être revendues à des sociétés spécialisées, qui les paient mal en raison des perturbations qu'elles apportent dans les circuits principaux, les autres matières sont le plus souvent stockées en attendant une solution commune dont personne ne prend l'initiative. Il y a là, cependant, des ressources modestes, mais constantes, de matières qu'il faut sinon importer en grandes proportions.

21.1.5 RESIDUS DE LIXIVIATION DU ZINC

Les résidus de lixiviation du zinc apparaissent surtout sous forme de jarosite ou de goethite dans les réalisations récentes d'usines d'électrolyse. Les problèmes posés par le stockage de ces résidus ont été abondamment commentés dans les chapitres précédents.

Lorsque les usines disposent d'aires suffisantes pour le stockage, les précautions principales sont l'imperméabilisation des bassins, pour éviter le lessivage des métaux lourds contenus et leur transfert dans les nappes aquifères, et la couverture des bassins remplis, pour éviter la dispersion des poussières en cas de sécheresse et pour récupérer des surfaces arables ou de lotissement.

Les usines qui ne disposent pas de place suffisante doivent adopter des solutions plus draconiennes, donc plus coûteuses, comme la solidification chimique ou la transformation en matériaux vendables. Un problème essentiel est alors la présence de ces métaux lourds qui polluent les matériaux à commercialiser.

Or, il existe d'autres sous-produits à base de composés de fer et contenant, pour l'essentiel, quelques pourcents de zinc et

une petite quantité de plomb : ce sont notamment des poussières de la sidérurgie.

Il semble donc que l'on pourrait imaginer une solution établie en commun par les sidérurgistes et les métallurgistes de non ferreux, afin de valoriser à la fois le fer d'une part, et les autres métaux d'autre part.

Une autre possibilité de solution devrait être étudiée : au cours de la neutralisation qui accompagne la précipitation du fer, on emploie généralement du grillé qui ne se dissout que partiellement et qui apporte du zinc; ne pourrait-on envisager l'emploi, à ce stade, d'oxyde de zinc pouvant être pratiquement entièrement consommé, ne laissant plus comme impureté que le zinc soluble à laver ?

21.1.6 RESIDUS DU TRAITEMENT DES EAUX

Ces résidus à base de gypse forment des boues contenant aussi des métaux lourds, précipités souvent à l'état d'hydroxydes et susceptibles de se solubiliser à nouveau si le pH redevient acide. Ces boues sont stockées comme les résidus de lixiviation.

On pourrait étudier la possibilité d'employer ces résidus de gypse comme apport de scorifiant calcaire dans certaines opérations particulières, comme la volatilisation au four Waelz ou l'agglomération sur grille D.L. (rôle de liant ?).

Pourrait-on imaginer de retraiter ces résidus en mélange avec les résidus de lixiviation, comme apport de chaux avec les oxydes de fer recyclés après élimination des métaux non ferreux ?

21.2 PROPOSITIONS DE RECHERCHES

21.2.1 INTRODUCTION

Il semble difficile d'imaginer qu'une seule société métallurgique, fût-elle financièrement puissante, soit capable d'attaquer l'un ou l'autre des problèmes qui ont été évoqués ci-dessus.

Certes, il existe dans certains secteurs de la métallurgie extractive, et notamment pour le plomb et le zinc, des groupes de travail informels qui échangent des idées et mettent en commun certaines expériences. Cependant, il y a des problèmes qui exigent une action plus soutenue, mieux structurée et peut-être supportée par des incitants officiels adéquats.

Certains de ces problèmes sont évoqués ci-dessous.

21.2.2 TRAITEMENT DIRECT DES CONCENTRES RICHES EN PLOMB

Il peut sembler inopportun de traiter les concentrés riches en plomb par grillage et réduction, où l'emploi du four à cuve oblige à griller préalablement le concentré (en produisant du SO_2 !), puis à le réduire en formant une charge à teneur moyenn en plomb, exigeant du coke pour le chauffage du four et la réduction des oxydes, et donnant une scorie dont le poids est souvent voisin de celui du métal.

Il faut donc proposer une étude approfondie des procédés continus et quasi-autogènes qui ont été récemment proposés pour la réduction directe des concentrés de galène, et, éventuellement

provoquer la formation d'un groupe de travail qui envisagerait les conséquences pratiques à tirer de cette étude, notamment au point de vue des essais à faire à l'échelle pilote.

21.2.3 SOUS-PRODUITS METALLIFERES DES USINES A PLOMB ET ZINC

Un certain nombre de matériaux métallifères sont de valorisation délicate et peu rémunératrice : mattes et écumes cuprifères, stannate de calcium, ciments de cobalt-nickel, etc.

Il est urgent de constituer une ou plusieurs sociétés spécialisées dans le retraitement de ces matériaux, judicieusement localisées pour réduire les frais de transport, supportées par l'ensemble des usines productrices et capables de valoriser les métaux contenus à des teneurs et sous des formes très variables. La ou les usines devraient être très souples, s'appuyer sur un ou des laboratoires de recherche assez développés et comporter une série d'ensembles de traitement diversifiés et aisément transformables.

A première vue, il faudrait d'abord explorer les voies hydrométallurgiques disponibles, car elles semblent pouvoir mieux s'adapter aux conditions citées ci-dessus.

21.2.4 RESIDUS DE LIXIVIATION DU ZINC

Les résidus de lixiviation du zinc doivent être traités pour valoriser le plus complètement possible le plomb et surtout l'argent contenus dans les concentrés, ainsi que pour éliminer les sujétions coûteuses liées à la nature physico-chimique de la jarosite et de la goethite, lorsqu'elles doivent être stockées.

Les propriétés de ces précipités dépendent en partie du schéma général de la lixiviation, et de l'intégration neutralisation-précipitation qui est réalisée pour éliminer le fer.

Il serait indispensable de réaliser une étude détaillée des différents schémas de lixiviation employés actuellement, de manière à préciser les différents facteurs qui interviennent, les résultats qui seraient obtenus par leurs modifications et l'influence qu'ils exercent sur les opérations métallurgiques postérieures.

Ensuite, les diverses possibilités de valorisation et/ou de neutralisation des précipités devraient être soigneusement évaluées, tant au point de vue technique qu'au point de vue économique, de manière à éviter les inconvénients du stockage dans les conditions actuelles.

21.2.5 VALORISATION DU SOUFRE

Le soufre est presque entièrement valorisé sous forme d'acide sulfurique, dont le marché n'est pas toujours favorable et qu'il est difficile de stocker en grandes quantités.

Certains pensent qu'il serait souhaitable de produire plutôt du SO₂ liquide ou même du soufre élémentaire, mais seule une étude technico-économique, qui reste à faire, pourrait montrer l'intérêt d'une modification des usines dans ce domaine délicat où les marges de manoeuvres économiques sont extrêmement étroites.

CHAPITRE 22

MISE EN SERVICE D'INSTALLATIONS NOUVELLES

Les recommandations qui peuvent être faites, au point de vue du retraitement et de la valorisation des résidus, aux sociétés décidées à mettre en service des installations nouvelles de production primaire de plomb et de zinc ne sont guère différentes de celles qui sont destinées aux installations actuelles; tout au plus pourrait-on espérer que des études réalisées en commun permettent de préciser certains problèmes ou d'évaluer certaines solutions pouvant modifier la physionomie actuelle des usines.

Cependant, il est évident qu'une installation nouvelle, usine complète ou atelier spécialisé, pourra profiter d'avantages particuliers dus aux progrès scientifiques et techniques, mais devra aussi se plier à des exigences écologiques plus strictes dans tous les domaines.

En cas d'implantation nouvelle, il sera judicieux de choisir le site avec le maximum de soin; l'architecte industriel devra bien connaître le procédé métallurgique employé, les émanations produites, les résidus liquides et solides à stocker; il faudra une étude détaillée de la géologie et de l'hydrogéologie du site choisi, pour connaître les dangers d'infiltration des eaux résiduaires et/ou des eaux de ruissellement; il faudra une bonne connaissance de la micrométéorologie et du microclimat, pour savoir quels sont les vents dominants, les possibilités d'inversion, la dispersion des gaz dans l'atmosphère, etc.

Il sera recommandable sans doute d'éviter les implantations en zone urbaine dense, pour ne pas devoir alourdir l'installation d'équipements de dépollution trop importants et trop coûteux.

S'il s'avérait que l'usine serait productrice de sous-produits et résidus devant être retraités dans des installations centralisées qui seraient érigées suivant les recommandations antérieures, le choix du site devrait tenir compte des localisations respectives pour éviter les transports inutiles.

Le contrôle des effluents liquides deviendra toujours plus strict, étant donné la diminution des réserves d'eau potable; les usines nouvelles devront probablement prévoir un système très complet et diversifié, qui permet :

- le recyclage maximum de l'eau traitée
- le réemploi maximum, sans traitement, de l'eau légèrement souillée à l'intérieur même de l'usine
- la séparation des eaux très polluées, dans le plus petit volume possible, et leur traitement complet;

- la collecte des eaux de pluie, qui recueillent par ruissellement des quantités de poussières volantes, parfois nocives.

Enfin, il est certain que des techniques nouvelles, applicables industriellement, seront mises au point dans le futur. Elles exigeraient des études préalables très complètes, pour que l'on connaisse avec le maximum de sûreté, les conséquences écologiques et l'impact sur l'environnement de leur établissement.

Il faudra donc que les ingénieurs, conscients de l'importance croissante de cet aspect de l'activité industrielle, conçoivent usines et procédés en prévision des règlements et normes futurs.

REMERCIEMENTS

Cet ouvrage est présenté à la Commission des Communautés Européennes, à l'initiative du Service de l'Environnement et de la Protection du Consommateur, que je remercie très vivement pour sa confiance. J'ai pu profiter des conseils et de l'expérience de M. VAN WAMBEKE au cours d'échanges de vues toujours fructueux.

Au cours de cette étude, mes collaborateurs et moi-même avons pu visiter de nombreuses usines dans les pays de la Communauté, et rencontrer des spécialistes qui ont bien voulu partager avec nous leur expérience.

Que soient remerciés tous ceux qui nous ont aidés, et en particulier :

- M. J. ANDRE, Directeur de l'usine de Balen de la S.A. VIEILLE MONTAGNE
- MM. A. DAVISTER, R. SARTIAUX et D. MEWISSEN, de la Société de PRAYON
- MM. P. LENOIR, Ch. PICQUET, C. FENEAU et R. DENOISEUX, de la Société METALLURGIE HOBOKEN-OVERPELT
- M.F. PAS, de la Compagnie Chimique et Métallurgique "CAMPINE"
- M.J. SPAAS, de l'Union des Métaux non ferreux
- MM. J. ICHE, R. KOLLAR et BENOIST, de la Société Minière et Métallurgique de PENERROYA
- MM. TREMOLET, FAUCONNIER, OLIVIER, CHARRIE, SERRES, SOUMAGNE et LACOSTE, des Usines françaises de la S.A. VIEILLE MONTAGNE

- MM. R. BIQUET et JARDON, de la Compagnie Royale Asturienne des Mines
- MM. H.J. FRINGS et Ch. DOR, de BUDELCO
- MM. H. KUDELKA et N. PIRET, de Duisburger Kupferhütte
- MM. H. MADICKE et W. RUDORFF, de Preussag A.G. Metall
- MM. W. MOLINAS et L. PODDA, de l'usine de San Gavino, de l'AMMI
- MM. A. D'ESTE et L. FIGARI et leurs collaborateurs des usines de Ponte Nossa et Porto Marghera, de l'AMMI
- M. G. BINETTI, de l'AMMI SARDA
- MM. R. MARBOT, G. BOCCALARO, C. PAPPERINI, FADA, MONTORSI et SAMBARINO, de la Societa de Pertusola
- MM. les Professeurs C. DEL FA et M. GHIANI, de l'Université de Cagliari
- M. le Professeur A. MARANI, de l'Université de Venise
- M. R.P. KNIGHT, de Britannia Lead Co
- MM. R.M. SELLWOOD et J. HARDING, de Commonwealth Smelting Ltd
- MM. A.J. WALL et P. GIBBS, de ZDA/LDA de Londres.

Les personnes et sociétés suivantes ont bien voulu envoyer de la documentation :

- M. KARTENBECK, de Norddeutsche Affinerie
- M. LIGHTFOOT, de Charter France
- BERZELIUS METALLHUTTEN-GESELLSCHAFT.

Mme J. BAILLIEN a assuré la dactylographie et l'édition de cet ouvrage; qu'elle en soit vivement remerciée.

Mes collaborateurs, J. FRENAY et A. MASSON, m'ont apporté leur travail persévérant, efficace et judicieux; je leur sais gré de leur soutien amical au cours de nombreuses discussions qui nous ont très souvent réunis.

Mais cette étude n'aurait pu être menée à son terme sans l'appui constant et la compréhension patiente et affectueuse de ma femme; elle sait ma gratitude pour les nombreuses heures de détente et de loisirs sacrifiées à l'achèvement de ce volume.

Liège, le 12 juillet 19

Professeur Corneille E.

Communautés européennes — Commission

EUR 6191 — Possibilités de valorisation et réutilisation des déchets de l'industrie primaire du zinc et du plomb

Corneille EK, en collaboration avec J. Frenay et A. Masson

Luxembourg: Office des publications officielles des Communautés européennes

1979 — XIII, 412 p., 41 ill., 3 tabl. — 21,0 × 29,7 cm

Série Environnement et qualité de la vie

FR

ISBN 92-825-0991-5

N° de catalogue: CD-NO-79-001-FR-C

BFR 2 100	DKR 370	DM 133	FF 305
LIT 59 500	HFL 144	UKL 35.40	USD 70

Cette étude comporte d'abord une synthèse générale des procédés métallurgiques d'extraction du zinc et du plomb de leurs minerais et concentrés.

Les modes d'application de ces procédés métallurgiques dans les usines de la CEE sont ensuite passés en revue; les descriptions ont été détaillées de manière à ce que l'on dispose ainsi d'un instrument de travail complet et mis à jour.

Les procédés actuels de valorisation des déchets et des résidus sont alors passés en revue; l'analyse des résultats obtenus montre qu'un certain nombre de déchets et résidus sont mal valorisés; les problèmes posés et les solutions possibles sont alors envisagés, ainsi que les traitements nouveaux permettant d'éliminer la production de certains résidus, d'en diminuer l'importance et de les transformer en composés valorisables.

Les aspects technico-économiques du retraitement des déchets et résidus sont ensuite brièvement évoqués.

L'étude se termine par des recommandations générales concernant les traitements métallurgiques dans les usines actuelles et dans les usines qui seraient à construire dans la Communauté.

**Salgs- og abonnementskontorer · Vertriebsbüros · Sales Offices
Bureaux de vente · Uffici di vendita · Verkoopkantoren**

Belgique - België

Moniteur belge — *Belgisch Staatsblad*
Rue de Louvain 40-42 —
Leuvensestraat 40-42
1000 Bruxelles — 1000 Brussel
Tél. 512 00 26
CCP 000-2005502-27
Postrekening 000-2005502-27

Sous-dépôts — *Agentschappen*:

Librairie européenne — Europese
Boekhandel
Rue de la Loi 244 — Wetstraat 244
1040 Bruxelles — 1040 Brussel

CREDOC

Rue de la Montagne 34 - Bte 11 —
Bergstraat 34 - Bus 11
1000 Bruxelles — 1000 Brussel

Danmark

J.H. Schultz — *Boghandel*

Møntergade 19
1116 København K
Tlf. (01) 14 11 95
Girokonto 200 1195

Underagentur:

Europa Bøger
Gammel Torv 6
Postbox 137
1004 København K
Tlf. (01) 14 54 32

BR Deutschland

Verlag Bundesanzeiger

Breite Straße — Postfach 10 80 06
5000 Köln 1
Tel. (0221) 21 03 48
(Fernschreiber: Anzeiger Bonn
8 882 595)
Postscheckkonto 834 00 Köln

France

*Service de vente en France des publica-
tions des Communautés européennes*

Journal officiel
26, rue Desaix
75732 Paris Cedex 15
Tél. (1) 578 61 39 — CCP Paris 23-96

Sous-agent

D.E.P.P. — Maison de l'Europe
37, rue des Francs-Bourgeois
75004 Paris
Tél.: 887 96 50

Ireland

Government Publications

Sales Office
G.P.O. Arcade
Dublin 1

or by post from

Stationery Office

Beggar's Bush
Dublin 4
Tel. 68 84 33

Italia

Libreria dello Stato

Piazza G. Verdi 10
00198 Roma — Tel. (6) 8508
Telex 62008
CCP 1/2640

Agenzia

Via XX Settembre
(Palazzo Ministero del tesoro)
00187 Roma

**Grand-Duché
de Luxembourg**

*Office des publications officielles
des Communautés européennes*

5, rue du Commerce
Boîte postale 1003 — Luxembourg
Tél. 49 00 81 — CCP 19190-81
Compte courant bancaire:
BIL 8-109/6003/300

Nederland

Staatsdrukkerij- en uitgeverijbedrijf

Christoffel Plantijnstraat, 's-Gravenhage
Tel. (070) 62 45 51
Postgiro 42 53 00

United Kingdom

H.M. Stationery Office

P.O. Box 569
London SE1 9NH
Tel. (01) 928 69 77, ext. 365
National Giro Account 582-1002

United States of America

*European Community Information
Service*

2100 M Street, N.W.
Suite 707
Washington, D.C. 20 037
Tel. (202) 862 95 00

Schweiz - Suisse - Svizzera

Librairie Payot

6, rue Grenus
1211 Genève
Tél. 31 89 50
CCP 12-236 Genève

Sverige

Librairie C.E. Frütze

2, Fredsgatan
Stockholm 16
Postgiro 193, Bankgiro 73/4015

España

Librería Mundi-Prensa

Castelló 37
Madrid 1
Tel. 275 46 55

Andre lande · Andere Länder · Other countries · Autres pays · Altri paesi · Andere landen

Kontoret for De europæiske Fællesskabers officielle Publikationer · Amt für amtliche Veröffentlichungen der Europäischen Gemeinschaften · Office for Official Publications of the European Communities · Office des publications officielles des Communautés européennes · Ufficio delle pubblicazioni ufficiali delle Comunità europee · Bureau voor officiële publikaties der Europese Gemeenschappen

Luxembourg 5, rue du Commerce Boîte postale 1003 Tél. 49 00 81 · CCP 19 190-81 Compte courant bancaire BIL 8-109/6003/300

AVIS AU LECTEUR

Tous les rapports scientifiques et techniques publiés par la Commission des Communautés européennes sont signalés dans le périodique mensuel «euro - abstracts». Pour souscrire un abonnement (1 an: BFR 1 500), prière d'écrire à l'adresse ci-dessous.

BFR 2 100 DKR 370 DM 133 FF 305 LIT 59 500 HFL 144 UKL 35.40 USD 70



OFFICE DES PUBLICATIONS OFFICIELLES
DES COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES

ISBN 92-825-0991-5

Boîte postale 1003 – Luxembourg

N° de catalogue: CD-NO-79-001-FR-C