



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département de Génie Mécanique

# MÉMOIRE DE MASTER

**Domaine : Sciences et Techniques**

**Filière : Génie Mécanique**

**Spécialité : Métallurgique**

Réf. : Entrez la référence du document

---

Présenté et soutenu par :

**Defdaf Riadh**

Le : jeudi 26 avril 2018

**Etude de la réaction de dissociation de la sphalérite seul en utilisant le modèle de Pitzer**

---

## Jury :

Dr	MESSAOUDI Salim	MCB	Université de Biskra	Président
Dr	BEGAR Abdelhakim	MCB	Université de Biskra	Rapporteur
Dr	LEMMADI Fatima Zohra	MCB	Université de Biskra	Examineur

## REMERCIEMENTS

Après avoir rendu grâce à الله le Tout Puissant et le Miséricordieux nous tenons à remercier vivement tous ceux qui, de près ou de loin ont participé à la rédaction de ce document.

Au terme de ce travail, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à notre cher professeur et encadrant .Dr.Abed Alhakim Beggar pour son suivi et pour son énorme soutien, qu'il n'a cessé de nous prodiguer tout au long de la période du projet.

Je remercie ensuite l'ensemble des membres du jury, qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir étudier avec l'attention mon travail: LEMMADI Fatima Zohra et MESSAOUDI Salim pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse et m'avoir fourni multitude de pistes de recherche pour les prochaines années

Je ne laisserai pas cette occasion passer, sans remercier tous les enseignants et le personnel de l'Ecole.

Je tiens à remercier l'administration du Collège des sciences et de la technologie et le département de mécanique, en particulier la spécialité de Métallurgier, et le personnel de nos estimés professeurs qui ont contribué à fournir le meilleur environnement pour l'étudiant.

Enfin, mes remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ce projet.Et tout mes collègues sont à l'Université Mohamed Khaider de Biskra

# ***Dédicaces***

*Je dédie ce travail*

*A ma mère*

*Mon père*

*Mes chers frères et saeur.*

*Mes amis .*

*Riadh Defdaf*

# Sommaire

Introduction Général.....	1
<b>Chapitre I Généralités</b>	
Introduction.....	4
I.1-Le zinc :.....	4
I.2- Propriétés de zinc :.....	4
I.2.1- Propriétés physiques :.....	4
I.2.2-Propriétés mécaniques :.....	5
I.2.3-Propriétés chimiques:.....	5
I.2.4- Propriétés biologiques:.....	6
I.3- Applications:.....	7
I. 4- ALLIAGES DE ZINC:.....	8
I. 5- LA SPHALERITE :.....	9
I. 6 - Propriétés physiques et chimiques de la Sphalérite.....	13
I. 6.1- Propriétés physiques.....	13
I. 6.2 - Propriétés chimiques.....	14
I. 7- Procédé d'élaboration du Zinc à ALZINC :.....	16
I.7.1-Réception et manutention des minerais:.....	17
I.7.2-Atelier de Grillage:.....	17
I.7.3-Atelier de Lixiviation:.....	18
I.7.4-Atelier de purification:.....	19
I.7.5-Atelier d'électrolyse de zinc:.....	20
I.7.6-Les ateliers de refonte :.....	21
<b>Chapitre II Modèle thermodynamique</b>	
II-Etude de la réaction de dissolution de la sphalérite en l'absence d'oxygène.....	24
II.1-Modèle thermodynamique.....	25
<b>Chapitre III Résultat numérique et commentaires</b>	
III -- Etude d'une solution du sulfate de Zinc.....	35
III .1-Etude d'une solution du sulfate de Zinc seul.....	39
III.1.1- Résultats et commentaires.....	42
<b>Conclusion générale</b>	
Conclusion :.....	36

## Bibliographie

Bibliographie : .....	38
-----------------------	----

## Liste des figures

Figure I.1 : Les différents domaines d'applications de zinc dans l'industrie [8]. .....	8
Figure I.2: schéma de Processus de production –ALZINC [28]. .....	16
Figure I.3: Réception et manutention du minerai d'ALZINC [29]. .....	17
Figure I.4: Atelier de grillage de la blende d'ALZINC [31]. .....	18
Figure I.5: Atelier de lixiviation d'ALZINC [14]. .....	19
Figure I.6: Atelier de purification d'ALZINC [33]. .....	20
Figure I.7: Atelier d'électrolyse de zinc d'ALZINC [35]. .....	21
Figure I.8: Atelier de fonte et stockage du zinc en lingot d'ALZINC [37]. .....	22
Figure II.1 : Paramètre de DEBYE-HUCKEL pour le calcul du coefficient osmotique en fonction de la température. ....	27
Figure III.1 : Coefficient d'activité stœchiométrique du sulfate de zinc en fonction de la molalité en sulfate de zinc à 25°C,50°C,75°C,100°C.....	42
Figure III.2 : Coefficient d'activité stœchiométrique du sulfate de zinc en fonction de la molalité en sulfate de zinc à 125°C,150°C,175°C,200°C.....	42
Figure III.3:Coefficient d'activité stœchiométrique du sulfate de zinc en fonction de la température. ....	43
Figure III.4 :Coefficient d'activité stœchiométrique du sulfate de zinc en fonction de la température pour m=0,1 .	43
Figure III.5 :Coefficient d'activité stœchiométrique du sulfate de zinc en fonction de la température pour m=0,1	44
Figure III.6 :coefficient d'activité stœchiométrique du sulfate de zinc en fonction de la molalité en sulfate de zinc à 25°C.....	44

## Liste des Tableaux

Tableau 1: Propriétés physiques du zinc . .....	5
---	---

# **Introduction Général**

# Introduction générale

---

Les électrolytes jouent un rôle important dans beaucoup d'applications qui se produisent typiquement dans les domaines de la lixiviation des minerais, dans les domaines de la corrosion, des effets de lutte contre la pollution de l'eau, transformation des produits alimentaires, et gisement de pétrole traitant. Des tentatives nombreuses ont été faites de développer des modèles pour représenter les propriétés thermo-dynamiques des solutions d'électrolyte.

PITZER et al. Ont développé un modèle de calcul des propriétés des électrolytes à partir d'une analyse améliorée de modèle de DEBYE HUCKEL et de modèles semi numériques. Ce modèle relie les forces intermoléculaires et la distribution des ions à la pression osmotique et tient compte de l'influence des forces à courte distance dans les interactions binaires. Les équations obtenues ressemblent à celles de GUGGENHEIM .

Les expressions du coefficient d'activité et du coefficient osmotique sont déduites de l'équation de l'énergie libre d'excès de GIBBS( $G^{ex}$ ).

Notre étude est présentée en trois chapitres :

Le premier chapitre, à caractère bibliographique, présente des généralités sur la lixiviation des sulfures métalliques en particulier la sphalérite.

Le deuxième chapitre présente la modélisation du problème et la procédure de simulation numérique ..

Le dernier chapitre est consacré à la présentation des résultats numériques avec des interprétations.

Une conclusion générale clôture tous ces chapitres, met en évidence les résultats principaux obtenus au cours de cette étude.

## **Chapitre I**

# **Généralités**



## Introduction

Le zinc par ses caractéristiques physiques, chimiques, mécaniques et biologiques est associé à de nombreuses applications industrielles en particulier dans la protection contre la corrosion du fer (galvanisation et protection cathodique), industries chimiques, informatiques [1] dans ce chapitre, nous présentons le zinc et ces minerais, pour avoir une idée détaillée sur ce métal.

### I.1-Le zinc :

Le zinc est un métal gris bleuâtre qui est toujours bivalent. C'est un conducteur relativement pauvre d'électricité et de chaleur. Il cristallise dans le système hexagonal compact avec les paramètres de maille suivante :  $a=2.664 \text{ \AA}$  et  $c= 4.947 \text{ \AA}$  [2].

Comme tous les autres métaux, le zinc est un élément naturel de la croûte terrestre. Il est présent en diverses concentrations dans la roche, le sol, l'eau et l'air.

La sphalérite est la forme de minerai du zinc sulfuré, abondant, et constitue la matière première essentielle. En fait, les métallurgistes désignent par sphalérite tous les minerais sulfures et donnent le nom de calamines aux autres. La sphalérite est toujours associée à la galène (sulfure de plomb) mais elle contient aussi des inclusions d'autres métaux (Cu, Cd, Ag, Ge, Ba). Le plus souvent, une certaine proportion, jusqu'à 14%, des atomes de zinc est remplacée par le fer. C'est la marmite, qui a de ce fait une teinte plus ou moins foncée [4].

### I.2- Propriétés de zinc :

Le zinc est caractérisé par ses propriétés physiques, chimiques, mécaniques et biologiques.

#### I.2.1- Propriétés physiques :

Le zinc est un métal brillant, gris bleuté à blanc. Le cristal a une maille hexagonale compacte. Le réseau hexagonal est souvent allongé, ce qui donne au corps simple des propriétés anisotropes.

Ses principales caractéristiques sont indiquées dans le tableau 1 [2].

Numéro atomique	30
Masse molaire	65,38 (4) g.mol <sup>-1</sup>
Masse volumique	7,14 g.cm <sup>-3</sup>
Point de fusion	419,5 ° C
Point d'ébullition	907 ° C (sous 1 atm)
Enthalpie de fusion	7,32 kJ.mol <sup>-1</sup>
Capacité thermique spécifique (à 25°C)	25,470 J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Commandemagnétique	Diamagnétique

**Tableau 1:** Propriétés physiques du zinc [2].

### I.2.2-Propriétés mécaniques :

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

À la température ordinaire et en atmosphère sèche, l'oxygène ne semble pas attaquer le zinc. En fait, il se forme rapidement une très mince pellicule (Comme l'aluminium). La vitesse d'oxydation du zinc commence à devenir sensible pour une température de 225°C[5].

### I.2.3-Propriétés chimiques:

Le zinc est un métal bivalent, à caractère amphotère et réducteur, il se dissout dans les acides, avec dégagement d'hydrogène, et dans les bases fortes. Dans l'air sec, il est inaltérable et ne s'oxyde pas. A l'air humide, il se recouvre d'une mince couche d'hydrocarbonate de zinc qui préserve le reste du métal de l'oxydation. Ce sel est insoluble et protège le zinc, ce qui explique l'utilisation de celui-ci dans le bâtiment. Le zinc est insensible à la plupart des substances organiques [3].

Au point de vue électrochimique, le zinc est un réducteur vis-à-vis de la plupart des métaux sauf de l'aluminium et le magnésium. Son potentiel normal par rapport à l'électrode à l'hydrogène est -0.76V:



Les acides minéraux attaquent presque tous le zinc. La vitesse de la réaction dépend de son degré de pureté, de la nature des impuretés qu'il contient et de l'état de sa surface. Les objets en zinc pur, à surface polie, résistent plus longtemps que ceux en zinc ordinaire à la corrosion par les acides. L'action des acides gras et organiques est beaucoup plus faible, suffisante toutefois pour nécessiter certaine précaution de protection. Le zinc est dissous par les bases fortes pour donner des zincates tels que  $ZnONa_2O$ . Les solutions de sels de métaux lourds (Pb, Cd, Cu) et précieux (Au, Ag) sont décomposées par le zinc. Cette action de précipitation le fait utiliser dans la métallurgie des métaux précieux. Il est employé également pour la désargentation du plomb[6].

#### I.2.4- Propriétés biologiques:

Le zinc fait aussi parti des éléments nécessaires à la vie en quantité réduite mais non nulle. L'organisme renferme presque autant de zinc que de fer, localisé dans les cellules. Les yeux, en particulier, en contiennent une très grande quantité: Il entre en particulier dans la composition de nombreuses enzymes indispensables au métabolisme humain. Le zinc biologique est fourni par alimentation, mais peut être médicalement prescrit en cas de carence.

La quantité nécessaire à un être humain en bonne santé est de 0.3 mg de zinc par jour et par kilogramme de l'individu. Une déficience entraîne le nanisme, phénomène de vieillissement.

Le zinc est peu toxique; aussi la concentration limite d'une eau potable est fixée légalement à 5mg/l. Plus gênantes, les poussières d'oxyde de zinc produites dans les installations industrielles, de ce fait, le taux maximum ne doit pas dépasser la concentration de 5mg/m<sup>3</sup> dans les lieux de son traitement. Cependant, les polluants secondaires de l'industrie du zinc (As, Cd, Mn, Pb, dioxyde de soufre) sont à priori nettement plus dangereux que le zinc lui-même [7].

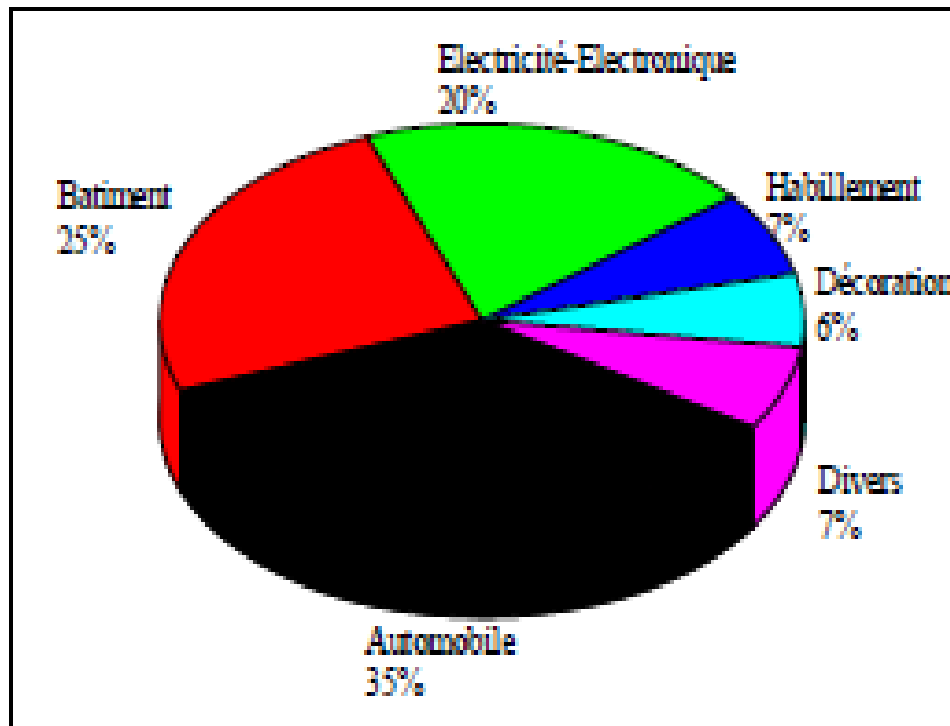
Le zinc existe normalement dans les tissus végétaux et dans certains organes de l'homme et des animaux; il paraît même indispensable au bon fonctionnement de ces organes. L'innocuité des composés insolubles de zinc (oxyde, sulfure) est absolue. L'effet curatif, rapide et énergique des pommades à l'oxyde de zinc, sur les affections dermatiques est bien connu, ainsi que leur pouvoir cicatrisant et désinfectant sur les plaies ouvertes. Les sulfates et chlorures sont solubles dans l'eau. Ils ont une saveur désagréable, mais leur toxicité, même à dose massive, n'a jamais été nettement établie. La teneur en plomb à partir de laquelle on admet généralement que l'eau peut devenir nocive est de l'ordre de 0.5 mg/l, tandis que l'on cite pour le cas du zinc l'absence d'effets nocifs même lorsque sa teneur dans l'eau constamment utilisée atteint 25 mg /l. Il est important de noter que l'emploi du zinc fin électro exempt d'impuretés telles que Pb, Cu, As, pouvant former avec le zinc des sels complexes toxiques, présente une garantie sérieuse. Il a été constaté récemment que, parmi les métaux usuels (Fe, Pb, Ag, Au, Al, Ni, Sn), c'est le zinc qui présente la plus grande action bactéricide, vis-à-vis des bactéries les plus communes, telles que le colibacille, le bacille typhique ou paratyphique, le staphylocoque, etc.

La médecine moderne utilise aussi le zinc au nombre de ses oligo-éléments [3].

### **I.3- Applications:**

La mise en œuvre économique du zinc ainsi que son aspect esthétique, en font un métal apprécié dans de nombreuses applications (Figure 1). Son faible coût de revient permet de concurrencer les alliages d'aluminium et même souvent les matières plastiques.

Les applications citées ci-dessous sont pour la plupart liées à la protection anticorrosion apportée par le zinc. Cela s'explique par deux phénomènes : les caractéristiques des produits de corrosion de zinc et la protection sacrificielle apportée par le zinc aux substrats ferreux.



**Figure I.1** : Les différents domaines d'applications de zinc dans l'industrie [8].

#### I. 4- ALLIAGES DE ZINC:

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

Les principaux sont [8]:

Les zamaks (Z-A4G Zamak 3; Z-A4U1G Zamak 5), Ces alliages sont caractérisés par un point de fusion relativement bas (385°C), une coulabilité excellente et une agressivité faible vis-à-vis de l'acier, ce qui permet d'obtenir de 200000 à 400000 pièces avec le même moule.

Leurs propriétés mécaniques sont excellentes et permettent une multitude d'applications. Ces alliages se prêtent particulièrement aux traitements de surface par galvanoplastie.

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

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

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

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

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

### **I. 5- LA SPHALERITE :**

La solubilité des sulfures métalliques est très faible, Cette faible solubilité permet la déstabilisation de nombreux complexes. En présence d'acide ou de base la solubilité augmente, ce qui a permis à plusieurs auteurs [11,12,13,14] d'étudier la lixiviation en solution aqueuse acide à température élevée et à haute pression en oxygène.

Comparé à l'intérêt porté à d'autres sulfures métalliques, le sulfure de zinc fut un peu négligé jusqu'en 1957.

Le prétraitement des sulfures pour l'hydrométallurgie peut être effectué par différentes méthodes [15-16].

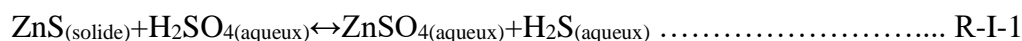
Weisener et al. [17,18] ont proposé le taux de dissolution de la sphalérite dans l'acide, la solution oxygénée est contrôlée par diffusion à travers une couche de surface poreuse  $S^{\circ}_n$  ou polysulfure. À un pH de 2,5 et en présence de l'oxygène, Abratis et al [19] ont constaté que la réaction de dissolution de la sphalérite dans ces conditions est non oxydante. Enfin, Malmström et Collin [20] ont étudié la dissolution de la sphalérite dans un long terme, de

l'air purgé (expériences de dissolution par lots à des valeurs de pH de 1 à 4) et ont montré que les taux de dissolution de la sphalérite ont été peu dépendants du pH.

Balaz et Ebert [21] ont étudié la corrélation entre les changements à la surface et les propriétés de la sphalérite due à l'activation mécanique de la lixiviation oxydante. Le peroxyde d'hydrogène est sélectionné comme un agent de lixiviation fort. Cet agent de lixiviation dissout sélectivement le cuivre tandis que le fer, souvent présent dans les minéraux en quantités élevées [22] est précipité.

Balazet al. [23] ont appliquée l'agent de lixiviation non sélective ( $H_2SO_4$ ), qui dissout le zinc ainsi que le fer de sphalérite (15,53%) et d'évaluer l'influence possible de l'activation de la sphalérite par broyage sur la sélectivité de la lixiviation qui est défini par le rapport de masse Zn/Fe.

En considérant l'énergie libre du système à une température ambiante, il a été possible d'ajuster les conditions d'oxydation de façon à obtenir soit de l'hydrogène sulfuré, soit du soufre élémentaire [24] se sont intéressés au système sulfure de zinc – acide sulfurique – oxygène. A une température varient entre  $0,6^\circ C$  et  $65^\circ C$  et une concentration comprise entre 0,125 M et 8,75 M d'acide sulfurique en milieu aqueux, la dissolution du soufre de zinc est obtenu sous forme cristallisée. La réaction a été suivie par l'augmentation de pression due à l'apparition de l'hydrogène sulfuré suivant la réaction :



La quantité de métal en solution est déterminée en présence de noir ériochrome T par un dosage d'acide éthylène diamine tétraacétique ; Une agitation rigoureuse éliminant le contrôle de la réaction par diffusion en phase liquide, pour une concentration comprise entre 0,5 et 5 M en acide sulfurique, la vitesse globale de la réaction s'écrit :

$$\frac{d[Zn^{+2}]}{dt} = A_0(K_f[H^+] - K_r[Zn^{+2}]^2 P_{H_2S}^2) \dots\dots\dots E-I-1$$

$A_0$ : surface spécifique de l'échantillon

$K_f$ : constante de la réaction de dissolution

$K_r$ : constante de la réaction inverse

Sous pression d'Oxygène et en milieu sulfurique, OPREA et MOLDOVAN [25] ont testé le sulfure de zinc et le sulfure de plomb, et ont établi une relation donnant la vitesse de dissolution:

$$\frac{d[Zn^{+2}]}{dt} = 0,857 \cdot [Zn^{+2}] \cdot \exp\left(\frac{-6700}{RT}\right) \dots\dots\dots E-I-2$$

l'énergie d'activation étant de 6,7 Kcal/mole.

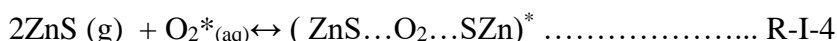
En outre le mécanisme de dissolution proposé est:

- a) Dissociation de l'oxygène gazeux dans la solution d'acide sulfurique :

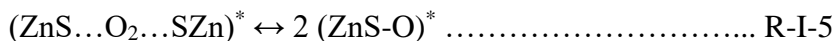


\* représente ici une espèce intermédiaire ou adsorbée.

- b) Chimisorption de l'Oxygène sur la surface des grains de sulfure de Zinc :



- c) Dissolution de l'oxygène en atomes actifs :



- d) Diffusion et réaction de l'Oxygène activé avec formation du complexe actif :



- e) Oxydation du complexe actif  $(S-O)^{-2*}$  en  $SO_4^{-2}$





f) Formation du composé final ZnSO<sub>4</sub> :



Dans la solution le sulfate de zinc reste dissous, sous forme ionique.

Une augmentation de la vitesse de dissolution et la production de soufre grâce à la substitution d'atomes de fer (0,038 à 9,69 %), à quelques atomes de zinc dans le réseau cristallin du sulfure de zinc.

Les énergies d'activation sont de 46 ± 4 kJ/mole pour la réaction de dissolution et de 33± 4 kJ/mole pour la réaction inverse.

A haute pression, l'activation de la sphalérite par irradiation aux rayons ultraviolets a élevé la récupération du zinc dans un lessivage ultérieur [59]. Entre 70 et 180°C sous pression d'oxygène de 0 à 5.10<sup>6</sup> Pa, les auteurs ont étudié la dissolution de la sphalérite et proposé le mécanisme de la réaction suivant :



A faible température la réaction (R-I-9) serait la plus rapide pendant qu'à haute température les réactions d'oxydation seraient prépondérantes.

Un modèle électrochimique a été proposé, il comprend :

une zone anodique



et une zone cathodique



Pour les études d'influence du pH sur la dissolution des sulfures et sur la sélectivité [27]. En présence de dioxyde de plomb, sulfure de cuivre, ou de graphite, la dissolution à l'anode est :



La réduction de l'oxygène dissous à la cathode est:



Lorsqu'il y a addition de sulfure de cuivre ou de graphite, (Y.KUNIEDA et al [27]) concluent à un contrôle de la dissolution par réaction anodique.

## I. 6 - Propriétés physiques et chimiques de la Sphalérite

### I. 6.1- Propriétés physiques

A l'état naturel la Sphalérite se présente cristallisée dans le système cubique. Cette forme est obtenue à basse température (300 à 400°C).

#### Couleur

La couleur varie de l'incolore (sphalérite très pure) au blanc, jaune, brun, rouge et vert mais en présence de fer, elle devient noire.

#### Structure

La structure correspond à un empilement compact. Les liaisons sont en grande partie covalentes, les atomes de zinc et de soufre étant à l'état hybride sp<sup>3</sup>.

Longueur de la maille cubique a=5,4096Å°

#### Données thermiques

Conductibilité thermique : 0,33J.Cm<sup>-1</sup>S<sup>-1</sup>C<sup>-1</sup>

Point de fusion : il est variable [9] :

1660°C à la pression atmosphérique

1800°C à 1900°C sous  $10^7$  à  $1,5 \cdot 10^7$  Pa d'azote

### **Données électriques**

La Sphalérite est un semi-conducteur possédant un excès d'électrons, sa conductibilité électrique est de  $0,5 \cdot 10^{-10} \text{ S}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Les cristaux de sphalérite sont piézoélectriques. Leur conductivité électrique augmente lorsqu'ils contiennent des impuretés.

### **Données thermodynamiques**

L'enthalpie de formation de la sphalérite est de -200,055 à 202,730 KJ.mol<sup>-1</sup> à 25°C [9]

### **Propriétés luminescentes**

Les propriétés luminescentes de ZnS, qui allait devenir l'un des hôtes luminescents les plus importants du 20e siècle, ne sont reconnues qu'en 1866, lorsque le Sidot (ZnS) a été développé par Theodor Sidot. En 1888, Eilhard Wiedemann a été le premier à classer les différentes classes de luminophores selon le type d'excitation, et est crédité pour introduire les termes luminescence, photoluminescence, électroluminescence, thermoluminescence, crystalloluminescence, triboluminescence et la chimioluminescence [10].

Le ZnS présente des cristaux phosphorescents du type photoconducteur. Sous l'influence d'une irradiation, les électrons sont amenés dans la bande de conduction. Une émission lumineuse de phosphorescence apparaît lorsque les électrons reviennent à leurs positions initiales.

## **I. 6.2 - Propriétés chimiques**

La Sphalérite est sublimée sous une pression de  $10^5$  Pa d'hydrogène entre 800 et 1200°C.

Des calculs thermodynamiques ont été effectués à partir de données, préalablement publiées dans la littérature technique, pour montrer qu'il est raisonnable d'obtenir du ZnCl<sub>2</sub> à partir de la chlorination par le Cl<sub>2</sub>, du ZnS. ZnCl<sub>2</sub> est plus stable que la forme oxydée dans les conditions envisagées. La chlorination du ZnS est plus facile que celle de l'oxyde ZnO ou du sulfate ZnSO<sub>4</sub>.

Dans la nature, le zinc (Zn) se rencontre dans la Sphalérite, Pour récupérer le métal zinc , la sphalérite subit des transformations physico-chimiques. ZnS est transformée en calcine au moyen d'une opération appelée grillage. L'opération de grillage est complexe. [9]

- Entre 430 et 550°C ont lieu les réactions suivantes :



- À partir de 600°C, ZnS réagit avec ZnSO<sub>4</sub>:



- Vers 860°C ZnSO<sub>4</sub> se transforme en sel double (ZnO, 2 ZnSO<sub>4</sub>)



- Vers 940°C le sel double se décompose en ZnO et SO<sub>3</sub>



Le produit de solubilité du sulfure dans l'eau varie entre  $8.10^{-25}$  et  $7,4 .10^{-27}$ . La concentration d'ion  $\text{Zn}^{+2}$  en solution acide est de l'ordre de  $8.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ , en solution neutre, elle est de l'ordre de  $1,2.10^{-9}$  et en solution alcaline de l'ordre de  $8.10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$ .



A partir de la valeur de l'enthalpie libre de formation du Sphalérite et compte tenu de l'hydrolyse des ions  $\text{S}^{2-}$ , La constante d'équilibre de la réaction est de l'ordre de  $5.10^{-4}$  [9]



La solubilité est plus grande sous pression en milieu alcalin qu'en milieu acide. L'acide sulfurique concentré et bouillant décompose la sphalérite.

A très haute température (1000°C), la Sphalérite est réduite directement par le fer. Un rendement appréciable sous pression d'un 1bar



Le sulfate réagit très lentement sur le sulfure :



Tandis que le sulfate ferrique donne :



**I. 7- Procédé d'élaboration du Zinc à ALZINC :**

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

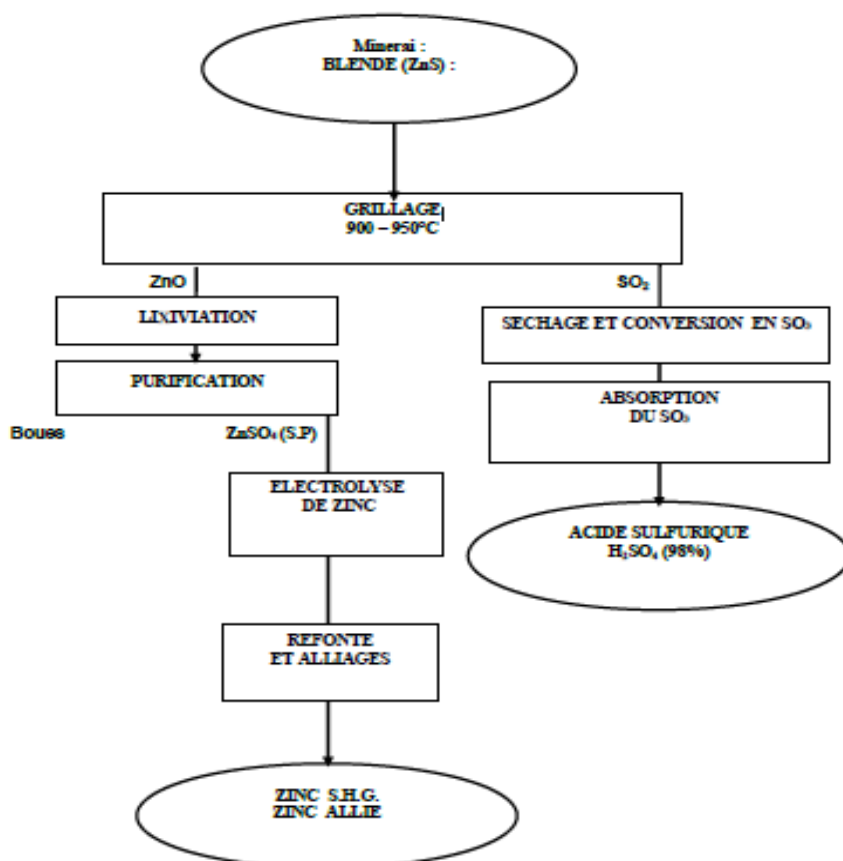


Figure I.2 : schéma de Processus de production –ALZINC [28].

### I.7.1-Réception et manutention des minerais:

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

Bientôt deux autres sources d'approvisionnements seront mise en place. Il s'agit du minerai kharzet youcef et d'Oued Amizour. Les minerais sont déchargés et stockés dans des loges séparées. Le complexe reçoit annuellement plus de 70000 tonnes de minerais [29].

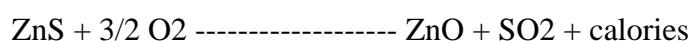


**Figure I.3 :** Réception et manutention du minerai d'ALZINC [29].

### I.7.2-Atelier de Grillage:

Pour produire du zinc le complexe d'Alzinc utilise comme matière première du Concentré du Zinc ZnS contenant en moyenne 50% à 55% de zinc, 32% de soufre, 6% de fer, 1% à 2% de plomb, 3% de SiO<sub>2</sub> et une quinzaine d'autres éléments dont les teneurs sont inférieurs à 0,5%. [30]

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



Le flux de gaz à la sortie du grillage contient environ 6% de  $\text{SO}_2$ . Il passe par une chaudière pour la récupération de chaleur et il est ensuite transporté vers d'autres installations en vue de l'épurer et de le refroidir [31].



**Figure I.4 :** Atelier de grillage de la blende d'ALZINC [31].

### I.7.3-Atelier de Lixiviation:

La calcine est mise en solution dans l'acide sulfurique, cette opération est appelée lixiviation. La réaction donne une solution de sulfate de zinc qui après purification alimentera les halles de l'électrolyse. La lixiviation Neutre consiste à produire une solution de sulfate de zinc titrant 150 g/l de zinc par litre. Le cadmium, le cuivre et le cobalt sont récupérés lors de la purification. La lixiviation acide traite les boues de la lixiviation neutre et récupère le zinc[32]



**Figure I.5 :** Atelier de lixiviation d'ALZINC [14].

#### I.7.4-Atelier de purification:

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

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

Une deuxième étape de cémentation permet de garantir la pureté de la solution à électrolyser. Ensuite, les céments obtenus sont filtrés et traités séparément pour récupérer le zinc en excès ; le cuivre, le cadmium et le cobalt sont récupérés sous forme de concentré. Le concentré du cuivre (boues noires) est remis en solution et électrolysé [33].





**Figure I.6 :** Atelier de purification d'ALZINC [33].

#### I.7.5-Atelier d'électrolyse de zinc:

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

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

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

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

l'électrolyse affiche une pureté supérieure à **99.995%** (**Spécial High Grade ou SHG**). Le zinc électrolytique alimente l'atelier refonte [34].



**Figure I.7:** Atelier d'électrolyse de zinc d'ALZINC [35].

#### I.7.6-Les ateliers de refonte :

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

- Atelier refonte zinc.
- Atelier alliages de zinc.
- Atelier poudre de zinc.

- Atelier broyage des crasses.

Le zinc provenant du service d'électrolyse est transféré au milieu de stockage aux planches de chargement après avoir été pesé. Il sera séché pour une durée d'une heure environ pour éliminer l'humidité [36].



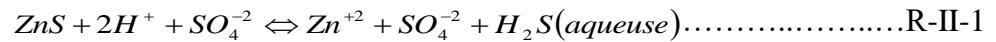
**Figure I.8** : Atelier de refonte et stockage du zinc en lingot d'ALZINC [37].

## **Chapitre II**

# **Modèle thermodynamique**

**II-Etude de la réaction de dissolution de la sphalérite en l'absence d'oxygène**

En l'absence d'oxygène, la réaction de dissolution de la sphalérite dans une solution aqueuse d'acide sulfurique est:



La constante d'équilibre de la réaction (1) est égale à :

$$K_{a(1)} = \frac{a_{\text{Zn}^{+2}} \cdot a_{\text{H}_2\text{S}(\text{aqueuse})}}{a_{\text{H}^2} \cdot a_{\text{ZnS}}} = \dots\dots\dots \text{E- II-1a}$$

avec  $a$  l'activité des corps considérés.

Puisque la sphalérite est sous forme solide, son activité est égale à 1.

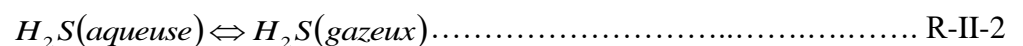
En faisant intervenir les coefficients d'activité, il vient pour la constante  $K_{a(1)}$  :

$$K_{a(1)} = \frac{([\text{Zn}^{+2}])([\text{H}_2\text{S}(\text{aqueuse})])}{([\text{H}^+]^2)} \cdot \frac{\gamma_{\text{Zn}^{+2}} \cdot \gamma_{\text{H}_2\text{S}}}{\gamma_{\text{H}^2}} \dots\dots\dots \text{E- II-1b}$$

avec

- $\gamma$  : coefficient d'activité du corps considéré
- $[ ]$  : Concentration du corps considéré.

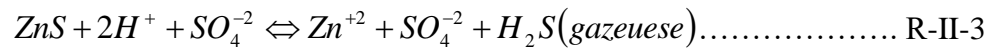
La réaction (R-II-2) correspond à l'équilibre d'absorption de l'hydrogène sulfuré entre la phase aqueuse et la phase gazeuse :



La constante d'équilibre de cette réaction s'écrit donc :

$$K_{a(2)} = \frac{a_{\text{H}_2\text{S}(\text{gazeuse})}}{a_{\text{H}_2\text{S}(\text{aqueuse})}} \dots\dots\dots \text{E- II-2}$$

En sommant les équations des réactions (R-II-1) et (R-II-2), on obtient l'équation de réaction :



Dont la constante d'équilibre est :

$$K_{a(3)} = \frac{a_{\text{Zn}^{+2}} \cdot a_{\text{H}_2\text{S}(\text{gazeuse})}}{a_{\text{H}^2} \cdot a_{\text{ZnS}}} \dots\dots\dots \text{E- II-3}$$

Les coefficients d'activité ont été déterminés en exploitant les grandeurs thermodynamiques des électrolytes données par PITZER et ses collaborateurs.

### II.1-Modèle thermodynamique.

Les électrolytes jouent un rôle important dans beaucoup d'applications qui se produisent typiquement dans les domaines de la lixiviation des minerais, dans les domaines de la corrosion, de la lutte contre la pollution de l'eau, la transformation des produits alimentaires, et le traitement de pétrole. Des tentatives nombreuses ont été faites pour développer des modèles pour représenter les propriétés thermodynamiques des solutions d'électrolytes.

Pitzer et al. [38-43] Ont développé un modèle de calcul des propriétés des électrolytes à partir d'une analyse améliorée du modèle de DEBYE HUCKEL et de modèles semi numériques. Ce modèle relie les forces intermoléculaires et la distribution des ions à la pression osmotique et tient compte de l'influence des forces à courte distance dans les interactions binaires. Les équations obtenues ressemblent à celles de GUGGENHEIM .

Il est bien connu que beaucoup de propriétés thermodynamiques peuvent être déduites de l'équation d'énergie d'excès de Gibbs. L'équation générale pour cette énergie d'excès est la suivante :

$$\frac{G^E}{M_w n_w RT} = f(I) + \sum_i \sum_j \lambda_{ij}(I) m_i m_j + \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{ijk} m_i m_j m_k \dots\dots\dots \text{E- II-4}$$

Où encore :  $G^{ex} = n_w v_m RT (1 - \zeta + \ln \gamma^\pm) \dots\dots\dots \text{E- II-5}$

avec

- $G^E$  : énergie d'excès de Gibbs (J)
- R : constante des gaz parfaits ;
- T : température absolue (K)

- $n_w$  : nombre de moles de solvant
- $n_i, n_j, n_k$  : moles de soluté i,j,k
- $M_w$  : masse moléculaire du solvant
- $f(I)$  : terme décrivant l'effet des forces électrostatiques (coulombiennes) à longue distance entre les ions comme une fonction de la température. Cette fonction tient compte des effets de sphère dure de la théorie de Debye-Hückel. Elle est exprimée en fonction de la force ionique I:

$$f(I) = -A^\varphi \left( \frac{4I}{b_p} \right) [\ln (1 + b_p \sqrt{I})] \dots\dots\dots \text{E- II-6}$$

avec

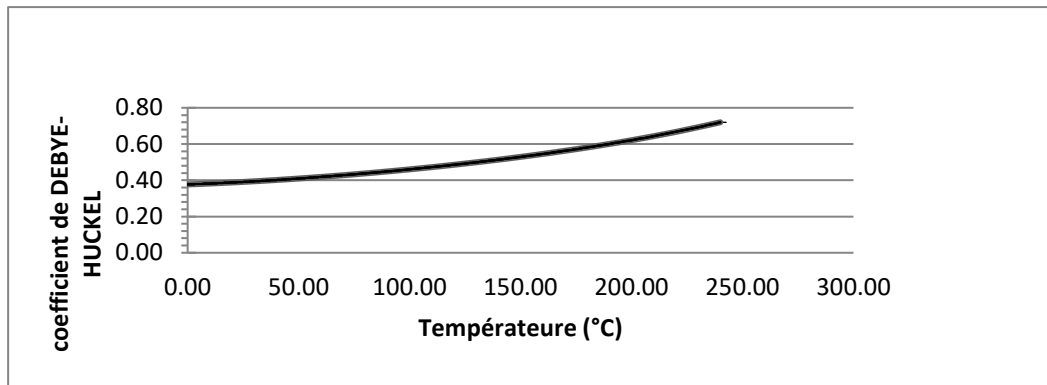
- $b_p$  : paramètre ajustable, qui a été optimisé et pris égal à  $1,2 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$  pour toutes les températures et tous les solutés. Il est théoriquement relié à la distance à partir de laquelle les importantes forces répulsives ion-ion marquent leurs effets.
- $A^\zeta$ : constante usuelle de Debye-Hückel pour le calcul du coefficient osmotique, son

expression générale est :  $A^\zeta = \frac{1}{3} \left( \frac{2\pi N_0 P_w}{1000} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{e^2}{DkT} \right)^{\frac{3}{2}} \dots\dots\dots \text{E- II-7}$

avec

- $N_0$  : nombre d'Avogadro
- $P_w$  : masse volumique du solvant
- $D$  : constante diélectrique statique de l'eau pure
- $K$  : constante de BOLTZMANN

La figure (II-1) donne les valeurs de  $A^\zeta$  fournies par PITZER pour des températures comprises entre 0 et 250°C.



**Figure II.1 :** Paramètre de DEBYE-HUCKEL pour le calcul du coefficient osmotique en fonction de la température.

Une régression polynomiale de degré 4 permet de représenter  $A^\zeta$  en fonction de la température en degré Celsius « figure II.1 »

$$A^\zeta = 3,796510^{-1} + 4,419710^{-4} \theta + 4,696710^{-6} \theta^2 - 1,77810^{-8} \theta^3 + 3,885810^{-11} \theta^4 \dots\dots\dots \text{E- II-8}$$

Avec  $R^2 = 1$

- $v$  : nombre d'ions en solution
- $m$  : molalité de l'espèce considérée
- $\zeta$  : coefficient osmotique
- $\gamma^\pm$  : coefficient d'activité moyen
- $\lambda_{ij}(I)$  : est terme incluant des coefficients du second ordre  $\beta_{ij}$  assimilés à des

coefficients du viriel du second ordre, pour décrire les effets des forces à courte distance entre les ions  $i$  et  $j$  (kg/mol). Ce paramètre est déterminé de façon différente en fonction des paires électrolytiques et son expression a été bien établie [40-43] :

- pour *des électrolytes 1-n* (1-1, 1-2, 2-1, etc) :

$$\lambda_{ij} = \beta_{ij}^{(0)} + \frac{2\beta_{ij}^{(1)}}{\alpha_1^2 I} [1 - (1 + \alpha_1 \sqrt{I})e^{(-\alpha_1 \sqrt{I})}] \dots\dots\dots \text{E- II-9}$$

$\alpha_1 = 2$  pour la plupart des électrolytes sauf pour les électrolytes 2-2 .

- pour *des électrolytes 2-2* :



$$\lambda_{ij} = \beta_{ij}^{(0)} + \frac{2\beta_{ij}^{(2)}}{\alpha_2^2 I} [1 - (1 + \alpha_2 \sqrt{I})e^{(-\alpha_2 \sqrt{I})}] + \frac{2\beta_{ij}^{(3)}}{\alpha_3^2 I} [1 - (1 + \alpha_3 \sqrt{I})e^{(-\alpha_3 \sqrt{I})}] \dots \dots \dots \text{E- II-10}$$

Avec  $\alpha_2 = 12$  et  $\alpha_3 = 1,4$

Les propriétés de ces coefficients du viriel du second ordre sont les suivantes :

- $\beta_{ij} = \beta_{ji}$  ;
- $\beta_{ij} = \beta_{ji} = 0$  si i et j sont des ions de même signe. Cette hypothèse peut être justifiée par le fait que les forces de répulsion de Coulomb entre ions de même signe empêchent les interactions entre ions ;
- $\mu_{ijk}$  : est un terme décrivant les interactions triples entre les espèces i, j et k (kg<sup>2</sup>/mole). L'influence de la force ionique sur ce terme est négligée et  $\mu_{ijk} = 0$  si i, j, k sont trois espèces de même signe. Ce terme peut devenir important pour des concentrations élevées.

Les coefficients  $\lambda_{ij}$  et  $\mu_{ijk}$  sont analogues à des seconds et troisièmes coefficients du viriel car ils représentent les effets des forces à courte distance entre respectivement 2 et 3 ions. Ces paramètres ajustables sont spécifiques pour chaque sel et ils sont obtenus par une méthode des moindres carrés sur les coefficients osmotiques et les coefficients d'activité pour des électrolytes aqueux. Tous ces paramètres sont dépendants de la température.

Pitzer suppose que les matrices  $\lambda_{ij}$  et  $\mu_{ijk}$  sont symétriques c'est-à-dire que  $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$  et  $\mu_{ijk} = \mu_{ikj} = \mu_{jik}$ .

La dérivée partielle de  $G^E$  par rapport à  $n_i$  donne l'expression de coefficient d'activité  $\gamma_i$  :

$$\ln \gamma_i = \frac{\delta_{(G^E/RT)T,P,n_{i \neq j}}}{\delta n_i} = \frac{z_i^2}{2} \frac{df(I)}{dI} + 2 \sum_j \lambda_{ij} m_j + \frac{z_i^2}{2} \sum_j \sum_k \frac{d\lambda_{jk}}{dI} m_j m_k + 3 \sum_j \sum_k \mu_{ijk} m_j m_k \dots \dots \dots \text{E-II-11}$$

dans laquelle

- la fonction  $\frac{df(I)}{dI}$ , dérivée de l'expression (E- II-6), est une fonction de la force ionique [40,43] :

$$f' = \frac{df(I)}{dI} = -2A^\varphi \left[ \frac{\sqrt{I}}{1+b_p \sqrt{I}} + \frac{2}{b_p} \ln (1 + b_p \sqrt{I}) \right] \dots \dots \dots \text{E-II-12}$$

$\frac{d\lambda_{jk}}{dI} = \lambda_{ij}$  est calculé en prenant les dérivées appropriées de (E- II-9) et (E- II-10) :

*Pour des électrolytes 1-n (1-1, 1-2, 2-1, etc)*

$$\lambda_{ij} = \frac{2\beta_{ij}^{(1)}}{4I^2} [-1 + (1 + 2\sqrt{I} + 2I)e^{(-2\sqrt{I})}] \dots\dots\dots\text{E-II-13}$$

*Pour des électrolytes 2-2*

$$\lambda_{ij} = \frac{2\beta_{ij}^{(2)}}{\alpha_2^2 I^2} [-1 + (1 + \alpha_2\sqrt{I} + 72I)e^{(-\alpha_2\sqrt{I})}] + \frac{2\beta_{ij}^{(3)}}{\alpha_3^2 I^2} [-1 + (1 + \alpha_3\sqrt{I} + \frac{\alpha_3^2}{2} I) e^{(-\alpha_3\sqrt{I})}] \dots\dots\text{E-II-14}$$

Les paramètres d'interaction binaire  $\beta_{ij}$ , sont des valeurs empiriques et ajustables qui dépendent du système étudié.

A l'électrolyse neutre MX de type 1-1,2-1,3-1 ou k-1 (par exemple NaCl, BaCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub> ou ThCl<sub>4</sub>) en présence d'autres électrolytes, correspond la relation suivante :

$$\ln \gamma_{MX} = \nu^{-1} (\nu_M \ln \gamma_M + \nu_X \ln \gamma_X) = \left(\frac{|Z_M Z_X|}{2}\right) f' + \left(\frac{2}{\gamma}\right) \sum_j m_j (\nu_M \lambda_{Mj} + \nu_X \lambda_{jX}) + \sum_{ij} m_j m_k \left[ \left(\frac{|Z_M Z_X|}{2}\right) (\lambda_{jk})' + 3(\nu_M \mu_{Mjk} + \nu_X \mu_{jXk}) \right] \dots\dots\dots \text{E-II-15}$$

$\nu_M, \nu_X$  : nombres d'ions M,X dans le sel neutre

$Z_M, Z_X$  : charges des ions M et X

$$\nu = \nu_M + \nu_X$$

L'exploitation de cette relation est possible grâce aux transformations apportées par les quantités observables suivantes :

$$F = \frac{1}{2f'} = -A^\zeta \left[ \frac{I^\pm}{1 + b_p I^\pm} + \frac{2}{b_p} \ln(1 + b_p I^\pm) \right] \dots\dots\dots \text{E-II-16}$$

$$B_{MX} = \lambda_{MX} + \left| \frac{Z_X}{2Z_M} \right| \lambda_{MM} + \left| \frac{Z_M}{2Z_X} \right| \lambda_{XX} = B_{MX}^{(0)} + \frac{2B_{MX}^{(1)}}{\alpha^2 I} [1 - (1 + \alpha I^\pm) \exp(-\alpha I^\pm)] \dots\dots\dots \text{E-II-17}$$

$$\begin{aligned} (B_{MX})' &= (\lambda_{MX})' + \left| \frac{Z_X}{2Z_M} \right| (\lambda_{MM})' + \left| \frac{Z_M}{2Z_X} \right| (\lambda_{XX})' \\ &= \frac{2B_{MX}^{(1)}}{\alpha^2 I^2} \left[ -1 + (1 + \alpha I^\pm + \frac{1}{2\alpha^2 I}) \exp(-\alpha I^\pm) \right] \end{aligned} \dots\dots\dots \text{E-II-18}$$

et  $C_{MX} = \frac{C_{MX}^\zeta}{2|Z_M Z_X|^\pm} \dots\dots\dots \text{E-II-19}$

$B_{MX}^{(0)}$ ,  $B_{MX}^{(1)}$  sont des termes constants pour un coefficient D et une température T donnés et tiennent compte des interactions à courte distance entre les paires d'ions M-X, M-M et X-X, et des forces indirectes avec le solvant.

$C_{MX}^\zeta$  est un coefficient qui traduit les interactions entre trois ions, son importance est significative aux fortes concentrations.

Dans le cas des électrolytes de type 2-2 , :

$$\begin{aligned} B_{MX} &= B_{MX}^{(0)} + \frac{2B_{MX}^{(1)}}{(\alpha_2^2 I)} [1 - (1 + \alpha_2 I^\pm) \exp(-\alpha_2 I^\pm)] \\ &+ \frac{2B_{MX}^{(2)}}{(\alpha_3^2 I)} [1 - (1 + \alpha_3 I^\pm) \exp(-\alpha_3 I^\pm)] \end{aligned} \dots\dots\dots \text{E-II-20}$$

Fürst et Renon [44] proposent l'expression suivante, plus complète, comme équation «étendue» de Pitzer pour l'énergie d'excès de Gibbs :

$$\begin{aligned} \frac{G^E}{M_w n_w RT} &= f(I) + \sum_i \sum_j \lambda_{ij}(I) m_i m_j + \sum_i \sum_j \theta_{ij} m_i m_j \\ &+ \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (\sum_k m_k |z_k|) C_{ij} m_i m_j + \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{ijk} m_i m_j m_k \dots\dots\dots \text{E-II-21} \end{aligned}$$

Dans cette équation, les paramètres du second-ordre sont écrits

- $\lambda_{ij}$  si i et j sont deux ions de signes différents ;

- $\theta_{ij}$  si i et j sont des ions de même signe.

Les paramètres du troisième ordre :

- $C_{ij}$  sont écrits uniquement pour deux ions de signes différents et traduisent des interactions entre un ion i et deux ions j ou entre deux ions j et un ion i ;

$\mu_{ijk}$  sont écrits pour trois ions différents avec  $\mu_{ijk} = \mu_{kij} = \mu_{jki}$  et  $\mu_{ikk} = 0$ .

Toutes les matrices des paramètres  $\lambda_{ij}$ ,  $C_{ij}$ ,  $\theta_{ij}$  et  $\mu_{ijk}$  sont symétriques.

Seuls les paramètres  $\lambda_{ij}$  et  $C_{ij}$  peuvent être obtenus à partir des données sur des systèmes binaires. La détermination de  $\theta_{ij}$  et  $\mu_{ijk}$  est réalisée à partir de données sur des systèmes incluant une solution de deux ou plusieurs électrolytes.

Deux hypothèses simplificatrices de Pitzer ont été retenues à savoir :

- seul le paramètre  $\lambda_{ij}$  dépend de la force ionique ;
- $\mu_{ijk} = 0$  si i, j, k sont trois espèces de même signe.

La dérivée partielle de l'expression pour GE conduit à l'expression suivante du coefficient d'activité des ions :

$$\ln \gamma_i = \frac{\delta \left( \frac{G^E}{RT} \right)_{T,P,n_i \neq j}}{\delta n_i} = \frac{z_i^2}{2} \frac{df(I)}{dI} + 2 \sum_j \lambda_{ij} m_j + \frac{z_i^2}{2} \sum_j \sum_k \frac{d\lambda_{jk}}{dI} m_j m_k + 2 \sum_j \theta_{ij} m_j + \frac{|z_i|}{2} \sum_j \sum_k C_{jk} m_j m_k + \sum_j (\sum_k m_k |z_k|) C_{ij} m_i + 3 \sum_j \sum_k \mu_{ijk} m_j m_k \dots \dots \dots \text{E-II-22}$$

Puisqu'on néglige la dépendance par rapport à la force ionique des paramètres  $\theta_{ij}$  et  $\mu_{ijk}$  alors les deux dérivées  $\dot{\theta} = \frac{d\theta}{dI}$  et  $\dot{\mu} = \frac{d\mu}{dI}$  sont nulles.

La fonction  $\hat{f} = \frac{df(I)}{dI}$  est présentée en (E-II-12) et les paramètres  $\lambda_{ij}, \lambda'_{ij} = \frac{d\lambda_{ij}}{dI}$  sont définis précédemment ;

le terme  $C_{ij}$  est défini par :  $C_{ij} = \frac{C_{ij}^\Phi}{2\sqrt{|z_i z_j|}} \dots \dots \dots \text{E-II-23}$

- $C_{ij}^\Phi$  est un paramètre ajustable.

Ces paramètres  $C_{ij}^\Phi$ , dépendant d'interactions triples, sont importants uniquement pour les hautes concentrations (habituellement supérieures à 2 mol/kg) [45] des règles de mélange régissent les paramètres ternaires [46]

$$\mu_{ijk} = \frac{1}{2}(\mu_{ijj} + \mu_{ikk}) \dots \dots \dots \text{E-II-24}$$

$$\mu_{iij} = \mu_{ijj} \dots \dots \dots \text{E-II-25}$$

Ces valeurs de  $\mu_{iij}$  et  $\mu_{ijj}$  sont reliées aux paramètres  $C_{ij}^\Phi$  par les relations suivantes :

- Pour un sel 1-1 :  $(\mu_{iij} + \mu_{ijj}) = \frac{1}{3} C_{ij}^\Phi \dots \dots \dots \text{E-II-26}$

- pour un sel 1-2 :  $(2 \mu_{iij} + \mu_{ijj}) = \frac{\sqrt{2}}{3} C_{ij}^\Phi \dots \dots \dots \text{E-II-27}$

Il faut remarquer que pour des solutions multi-électrolytiques, certains auteurs [45] ont prouvé que les paramètres  $\theta_{ij}$  et  $\mu_{ijk}$  ont un très faible effet (inférieur à 3 %) sur la valeur de l'énergie d'excès de Gibbs et par conséquent sur les valeurs des coefficients d'activité.

Dans des systèmes électrolytiques avec des solutés moléculaires, les seconds et troisièmes coefficients de viriel intervenant dans l'équation de base de Pitzer, doivent être considérés pour les interactions molécule-ion et molécule-molécule.

Les extensions suivantes des paramètres d'interaction de Pitzer sont réalisées :

- les paramètres du second-ordre  $\lambda_{ij}$  et doivent inclure les interactions molécule-molécule et molécule-ion ;
- les paramètres du troisième ordre  $\mu_{ijk}$  sont étendus aux interactions molécule-molécule-molécule.

L'expression générale du coefficient d'activité pour un mélange d'électrolytes tel que celui qui est étudié ici avec  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4$  donc :

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_{MX} = & |Z_M Z_X| f^\gamma + 2\left(\frac{V_M}{V}\right) \sum_a m_a [B_{Ma} + (\sum_z m_z) C_{Ma} + \left(\frac{V_X}{V_M}\right) \theta_{Xa}] \\
& + 2\left(\frac{V_X}{V}\right) \sum_c m_c [B_{cX} + (\sum_z m_z) C_{cX} + \left(\frac{V_M}{V_X}\right) \theta_{MC}] + \\
& \sum_c \sum_a m_c m_a (|Z_M Z_X| (B_{Ca})^\gamma + v^{-1} [2v_M Z_M C_{Ca} + v_M \psi_{MCa} + v_X \psi_{CaX}]) \dots\dots\dots \text{E-II-28} \\
& + \frac{1}{2} \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \left[ \left(\frac{V_X}{V}\right) \psi_{CC'X} + |Z_M Z_X| (\theta_{CC'})^\gamma \right] + \\
& \frac{1}{2} \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \left[ \left(\frac{V_M}{V}\right) \psi_{Maa'} + |Z_M Z_X| (\theta_{aa'})^\gamma \right]
\end{aligned}$$

c et c' sont des indices représentant tous les cations

a et a' sont des indices représentant tous les anions

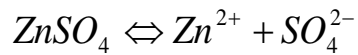
$\psi$  et  $\theta$  sont des paramètres ayant un très faible effet, ils sont négligés.

## **Chapitre III**

# **Résultat numérique et commentaires**

### III -- Etude d'une solution du sulfate de Zinc

Le sulfate de Zinc est dissocié en solution aqueuse suivant l'équilibre suivant



$$\text{avec } K_1 = \frac{(\text{Zn}^{2+})(\text{SO}_4^{2-})}{(\text{ZnSO}_4)} \dots\dots\dots \text{E-III-1}$$

$$K_1 = \frac{(\alpha C)(\alpha C)}{(1-\alpha C)} = \frac{\alpha^2 C}{(1-\alpha)} = 239,9 \dots\dots\dots \text{E-III-2}$$

$\alpha$  : coefficient de dissolution du sulfate de zinc

C : sa concentration

En considérant la concentration maximale en sulfate de Zinc des expériences qui est C=0,1 M la résolution de (E-III-75) donne  $\alpha=0,9996$

Le sulfate de zinc peut donc être considéré comme totalement dissocié en  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ .

En applique l'équation générale (E-III-28) de Pitzer à ce système

M représente le cation  $\text{Zn}^{2+}$  d'où  $Z_M=2$

X représente l'anion  $\text{SO}_4^{2-}$  d'où  $Z_X=2$

$\nu_M=1$  ;  $\nu_X=1$  d'où

$\nu = \nu_M + \nu_X = 2$

$\text{H}^+$  sera indicé H

Les indices seront :

$\text{Zn}^{+2}$  est indicé Zn

$\text{H}^+$  est indicé H



$\text{HSO}_4^-$  est indicé 1

$\text{SO}_4^{2-}$  est indicé 2

En l'absence de données,  $B_{\text{Zn}1}$  sera négligé, d'autre part que  $C_{\text{H}1} = 0$  et  $B'_{\text{H}1} = 0$ . Les autres termes a été défini lors du calcul du coefficient d'activité de l'acide sulfurique en présence de sulfate de zinc.

La neutralité électrique de la solution implique  $\sum m = m_{\text{H}} + 2m_{\text{Zn}} = 2m_l + m_l \dots\dots\dots$  E-III-3

La réaction(E-II-15) permet d'écrire:

$$\ln \gamma_{\text{ZnSO}_4} = \frac{1}{2} \ln[(\gamma_{\text{Zn}^{+2}})(\ln \gamma_{\text{SO}_4})] \dots\dots\dots \text{E-III-4}$$

L'équation de PITZER est donc :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\text{ZnSO}_4} = & |Z_M Z_X| f^\gamma + 2\left(\frac{V_M}{V}\right) m_2 [B_{\text{Zn}2} + (m_{\text{H}} + 2m_{\text{Zn}}) C_{\text{Zn}2}] \\ & + 2\left(\frac{V_M}{V}\right) m_1 [B_{\text{Zn}1} + (m_{\text{H}} + 2m_{\text{Zn}}) C_{\text{Zn}1}] + 2\left(\frac{V_X}{V}\right) m_{\text{Zn}} [B_{\text{Zn}2} + (m_{\text{H}} + 2m_{\text{Zn}}) C_{\text{Zn}2}] + \dots\dots\dots \text{E-III-5} \\ & 2\left(\frac{V_X}{V}\right) m_{\text{H}} [B_{\text{H}2} + (m_{\text{H}} + 2m_{\text{Zn}}) C_{\text{H}2}] + m_2 m_{\text{Zn}} [|Z_M Z_X| B'_{\text{Zn}2} + \left(\frac{1}{V}\right)^2 v_M Z_M C_{\text{Zn}2}] \\ & + m_2 m_{\text{H}} [4B'_{\text{H}2} + 2C_{\text{H}2}] + m_1 m_{\text{H}} [4B'_{\text{H}1} + 2C_{\text{H}1}] \end{aligned}$$

L'équation (E-III-78) par simplification devient :

$$\begin{aligned} \ln[(\gamma_{\text{Zn}^{+2}})(\ln \gamma_{\text{SO}_4}) = & 8f^\gamma + 2m_2 [B_{\text{Zn}2} + (m_{\text{H}} + 2m_{\text{Zn}}) C_{\text{Zn}2}] \\ & + 2m_{\text{Zn}} [B_{\text{Zn}2} + (m_{\text{H}} + 2m_{\text{Zn}}) C_{\text{Zn}2}] + 2m_{\text{H}} [B_{\text{H}2} + (m_{\text{H}} + 2m_{\text{Zn}}) C_{\text{H}2}] \dots\dots\dots \text{E-III-6} \\ & + 2m_2 m_{\text{Zn}} [4B'_{\text{Zn}2} + 2C_{\text{Zn}2}] + 2m_2 m_{\text{H}} [2C_{\text{H}2}] + 2m_1 m_{\text{H}} [4B'_{\text{H}1}] \end{aligned}$$

Le coefficient d'activité moyen du Sphalérite sera exprimé sous la forme de l'équation (E-III-7) en développant les termes  $f^\gamma$ ,  $B^\gamma$  et  $C^\gamma$  :

$$\ln \gamma_{ZnSO_4} = -4A^\varphi \left( \frac{I^{\frac{1}{2}}}{I + bI^{\frac{1}{2}}} + \frac{2}{b} \ln(I + bI^{\frac{1}{2}}) \right) + \frac{3}{2} m^2 C_{ZnSO}^\varphi$$

$$+ m \left\{ B_{ZnSO_4}^{(0)} + 2 \frac{B_{ZnSO_4}^{(1)}}{\alpha_1^2 I} [1 - (1 + \alpha_1 I^{\frac{1}{2}}) \exp(-\alpha_1 I^{\frac{1}{2}})] + 2 \frac{B_{ZnSO_4}^{(2)}}{\alpha_2^2 I} [(1 + \alpha_2 I^{\frac{1}{2}}) \exp(-\alpha_2 I^{\frac{1}{2}})] \right\}$$

.....E-III-7

Sachant que les coefficients  $B_{ZnSO_4}^{(0)}$ ,  $B_{ZnSO_4}^{(1)}$ ,  $B_{ZnSO_4}^{(2)}$ ,  $C_{ZnSO_4}^\varphi$  et  $A^\varphi$  dépendent de la température.

La dérivée partielle du coefficient d'activité par rapport à la température est:

$$\frac{\partial \ln \gamma_{ZnSO_4}}{\partial T} = -4 \left( \frac{\partial A^\varphi}{\partial T} \right)_p \left( \frac{I^{\frac{1}{2}}}{(1 + bI^{\frac{1}{2}})} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{\frac{1}{2}}) \right) + m \left\{ 2 \left( \frac{\partial B_{ZnSO_4}^{(0)}}{\partial T} \right) \right.$$

$$+ \left( \frac{2}{\alpha_1^2 I} \right) \left( \frac{\partial B_{ZnSO_4}^{(1)}}{\partial T} \right) [1 - (1 + \alpha_1 I^{\frac{1}{2}}) \exp(-\alpha_1 I^{\frac{1}{2}})]$$

$$\left. + \left( \frac{2}{\alpha_2^2 I} \right) \left( \frac{\partial B_{ZnSO_4}^{(2)}}{\partial T} \right) [1 - (1 + \alpha_2 I^{\frac{1}{2}}) \exp(-\alpha_2 I^{\frac{1}{2}})] \right\} + \frac{3}{2} m^2 \left( \frac{\partial C_{ZnSO_4}^\varphi}{\partial T} \right)$$

..... E-III-8

L'expression de la constante de DEBYE-HÜCKEL pour le coefficient osmotique  $A^\varphi$  :

$$A^\varphi = \frac{1}{3} \left( \frac{2\pi N_0 \rho_w}{1000} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{e^2}{DKT} \right)^{\frac{3}{2}}$$

.....E-III-9

avec

D : la constante diélectrique de l'eau pure

$\rho_w$  : La masse volumique du solvant

$$\rho_w = \frac{M}{V}$$

avec M : la masse

V : volume

D et  $\rho_w$  dépendent de la température, la dérivée partielle de  $A^\varphi$  devient :

$$\frac{\partial A^\varphi}{\partial T} = \frac{1}{2} \rho_w^{-\frac{1}{2}} \left( \frac{\partial \rho_w}{\partial T} \right) \left( \frac{A^\varphi}{\rho_w^{\frac{1}{2}}} \right) + \left( -\frac{3}{2} D^{-\frac{5}{2}} \right) \left( \frac{\partial D}{\partial T} \right) \left( \frac{A^\varphi}{D^{\frac{3}{2}}} \right) + \left( -\frac{3}{2} T^{-\frac{5}{2}} \right) \left( \frac{A^\varphi}{T^{\frac{3}{2}}} \right) \dots \text{E-III-10}$$

Par simplification l'équation devient :

$$\frac{\partial A^\varphi}{\partial T} = \frac{3}{2} A^\varphi \left( \left( \frac{1}{3} \rho_w \right) \left( \frac{\partial \rho_w}{\partial T} \right) - \left( \frac{\partial \ln D}{\partial T} \right) - \frac{1}{T} \right) \dots \text{E-III-11}$$

Le dérivé partiel de la masse volumique est donné par l'expression :

$$\frac{\partial \rho_w}{\partial T} = - \left( \frac{M}{V^2} \right) \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right) \dots \text{E-III-12}$$

La multipliant de l'équation (E-III-85) par l'inverse de la masse volumique, il vient :

$$\left( \frac{1}{\rho_w} \right) \left( \frac{\partial \rho_w}{\partial T} \right) = - \left( \frac{V}{M} \right) \left( \frac{M}{V^2} \right) \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right) = \left( \frac{1}{V} \right) \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right) = - \frac{\partial \ln V}{\partial T} = \alpha_w \dots \text{E-III-13}$$

$\alpha_w$  est le coefficient d'expansion thermique de l'eau.

L'équation (E-III-86) permet de donner à l'équation (E-III-84) la forme suivante :

$$\frac{\partial A^\varphi}{\partial T} = \frac{3}{2} A^\varphi \left( -\frac{\alpha_w}{3} - \frac{\partial \ln D}{\partial T} - \frac{1}{T} \right) \dots \text{E-III-14}$$

L'équation (E-III-88) donne la relation de l'enthalpie molaire apparente  $A_H$  :

$$A_H = 4RT^2 \frac{\partial A^\varphi}{\partial T} \dots \text{E-III-15}$$

$$\text{d'où } A_H = 4RT^2 \frac{\partial A^\varphi}{\partial T} = -6RT^2 A^\varphi \left( \frac{\alpha_w}{3} + \frac{\partial \ln D}{\partial T} + \frac{1}{T} \right) \dots \text{E-III-16}$$

La division de l'expression (E-III-89) par RT donne l'équation suivante :

$$\frac{A_H}{RT} = 4T \frac{\partial A^\varphi}{\partial T} = -6A^\varphi \left(1 + T \frac{\partial \ln D}{\partial T} + \frac{T\alpha_w}{3}\right) \dots\dots\dots \text{E-III-17}$$

PITZER et BRADLEY [73] donne les valeurs de  $\frac{A_H}{RT}$  pour des températures comprises entre 0 et 250°C et des pressions comprises entre la pression de vapeur saturante et  $10^8 \text{ Pa}$ .

Une régression polynomiale de degré 4 permet de représenter  $\frac{A_H}{RT}$  en fonction de la température en KELVIN.

$$\frac{A_H}{RT} = 11,0679 - 0,14580T + 6,9558T^2 - 1,41495 \cdot 10^{-6}T^3 + 1012268758 \cdot 10^{-9}T^4 \dots\dots\dots \text{E-III-18}$$

### III .1-Etude d'une solution du sulfate de Zinc seul

La force ionique de la solution est donnée par la relation suivante :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2 \text{ d'où}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 = \frac{1}{2} m_{Zn} (2)^2 + \frac{1}{2} m_{SO_4} (2)^2 \dots\dots\dots \text{E-III-19}$$

avec  $m_{ZnSO_4} = m_{Zn} = m_{SO_4} = m$ ,

d'où  $I = 4m \dots\dots\dots \text{E-III-20}$

D'après l'équation (E-III-78) le coefficient d'activité du sulfate de zinc  $\gamma_{ZnSO_4}$  à 25 °C est de la forme :

$$\ln \gamma_{ZnSO_4} = 4f^\gamma + 2m[B_{Zn2} + 2mC_{Zn2}] + m^2[4B'_{Zn2} + 2C_{Zn2}] \dots\dots\dots \text{E-III-21}$$

Les coefficients  $B_{Zn2}$  et  $B'_{Zn2}$  sont obtenus à partir des coefficients  $B^\gamma$  et  $B^\varphi$  et  $C_{Zn2}$  s'exprime en fonction de  $C_{Zn2}^\varphi$  ou de  $C_{Zn2}^\gamma$  :

$$\begin{aligned}
 B_{Zn2} &= B_{Zn2}^\gamma - B_{Zn2}^\varphi \\
 B'_{Zn2} &= \frac{(2B_{Zn2}^\gamma - B_{Zn2}^\varphi)}{I} \\
 C_{Zn2} &= \frac{C_{Zn2}^\varphi}{4} = \frac{C_{Zn2}^\gamma}{6} \dots\dots\dots E\text{-III-22}
 \end{aligned}$$

L'expression (E-III-94) se met alors sous la forme :

$$\ln \gamma_{ZnSO_4} = 4f^\gamma + mB_{ZnSO_4}^\gamma + m^2 B_{ZnSO_4}^\gamma \dots\dots\dots E\text{-III-23}$$

Cette relation montre la dépendance du coefficient d'activité vis-à-vis des interactions binaires et ternaires.

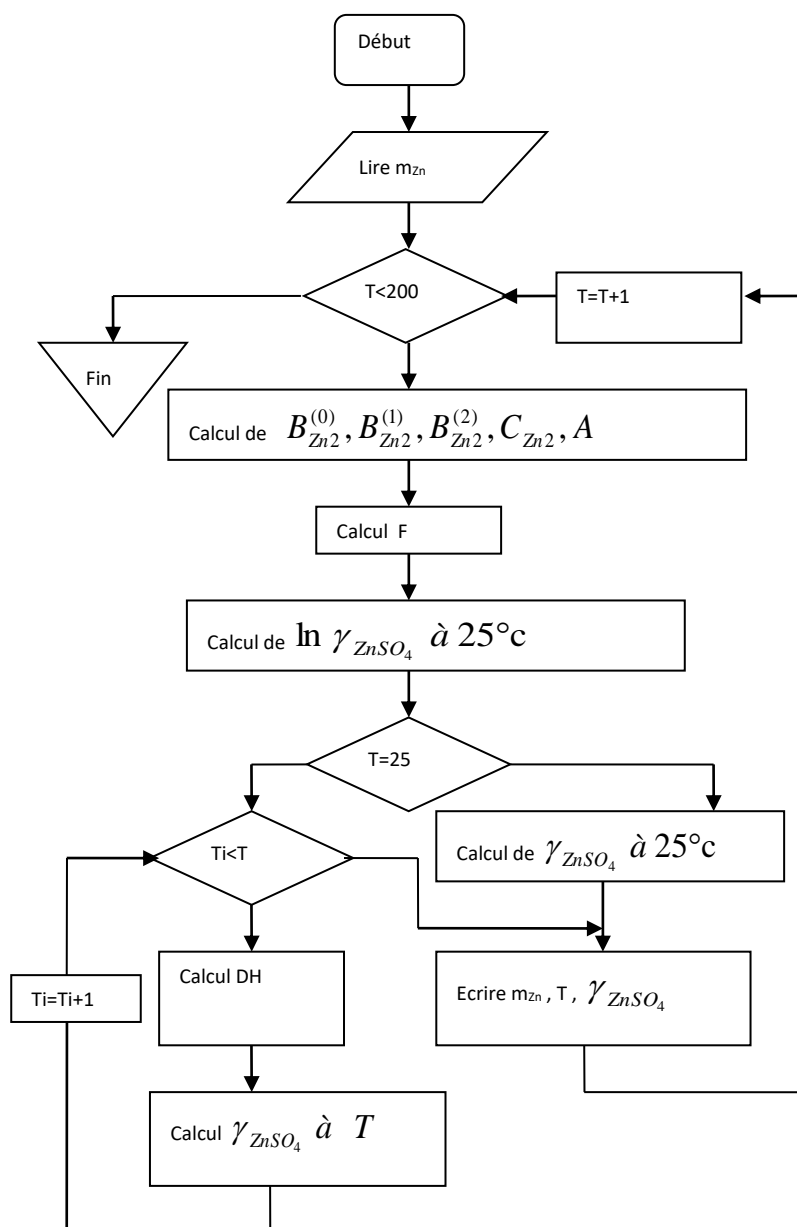
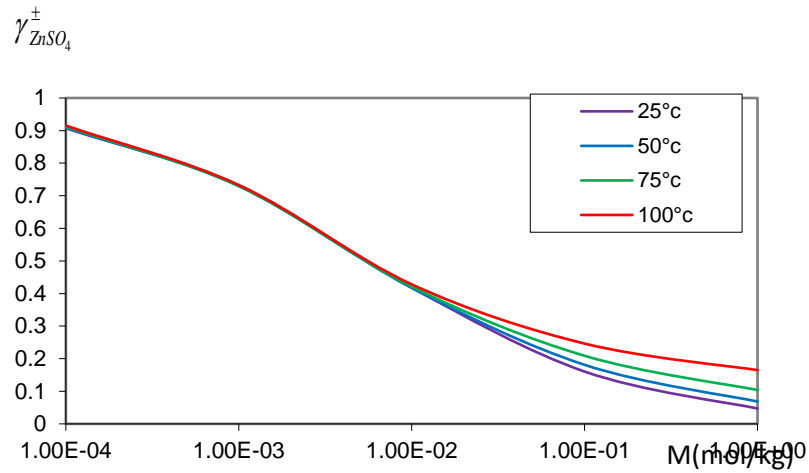


Schéma 2- Organigramme de calcul

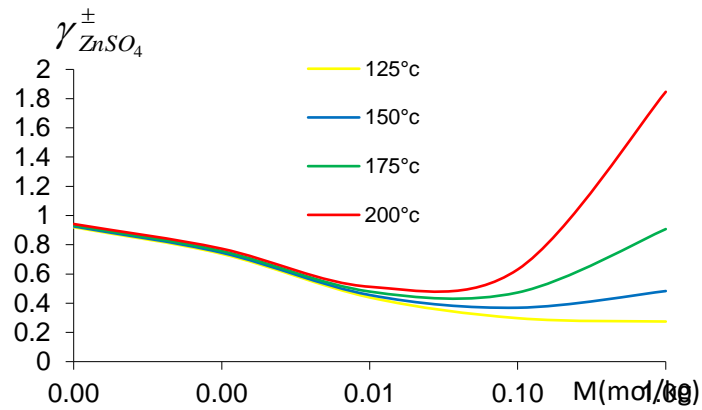
Nous avons élaboré à cette fin un code machine en langage Fortran qui permet le calcul du coefficient d'activité moyen du sulfate de zinc de 25°C jusqu'à 200°C pour des molalités en sulfate de zinc comprises entre  $10^{-4}$  et  $1 \text{ mol.kg}^{-1}$ . Le modèle de PITZER n'est applicable que pour des molalités en Sphalérite ne dépassant pas 1 mole.

Le procédé de calcul est montré sur le schéma 2.

### III.1.1- Résultats et commentaires



**Figure III.1** : Coefficient d'activité stoechiométrique du sulfate de zinc en fonction de la molalité en sulfate de zinc à 25°C,50°C,75°C,100°C.



**Figure III.2** : Coefficient d'activité stoechiométrique du sulfate de zinc en fonction de la molalité en sulfate de zinc à 125°C,150°C,175°C,200°C

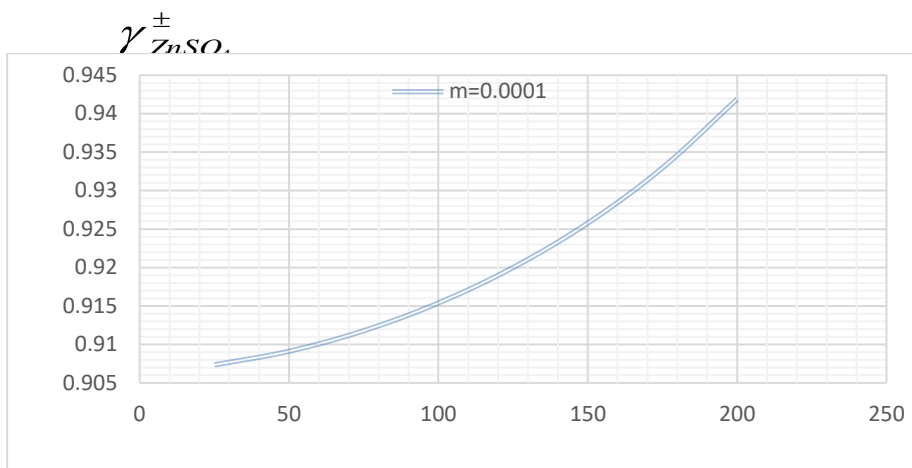


Figure III.3 : Coefficient d'activité stœchiométrique du sulfate de zinc en fonction de la température.

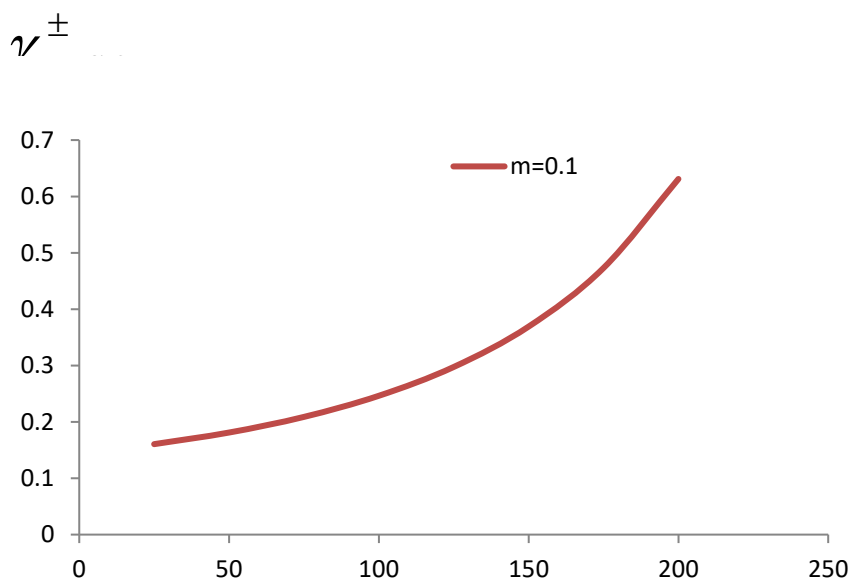
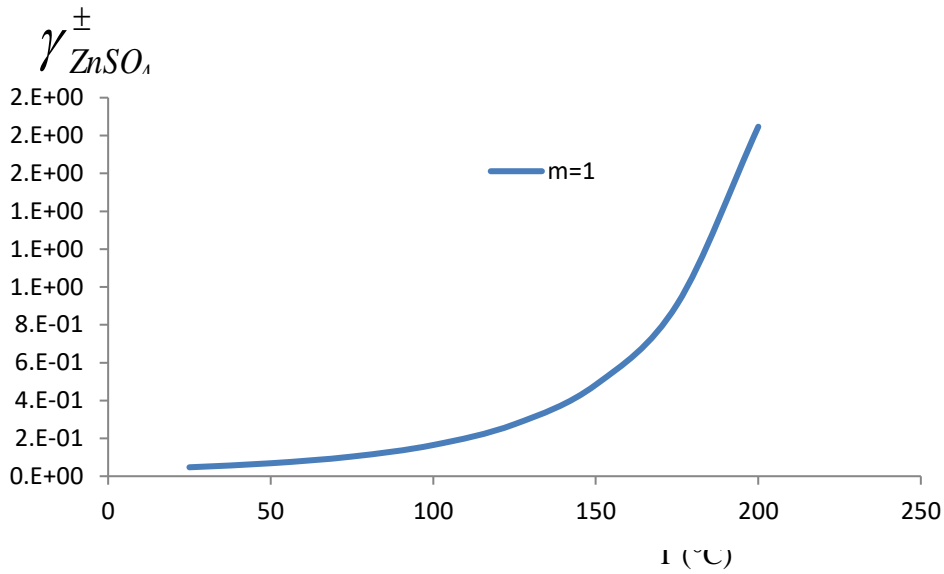
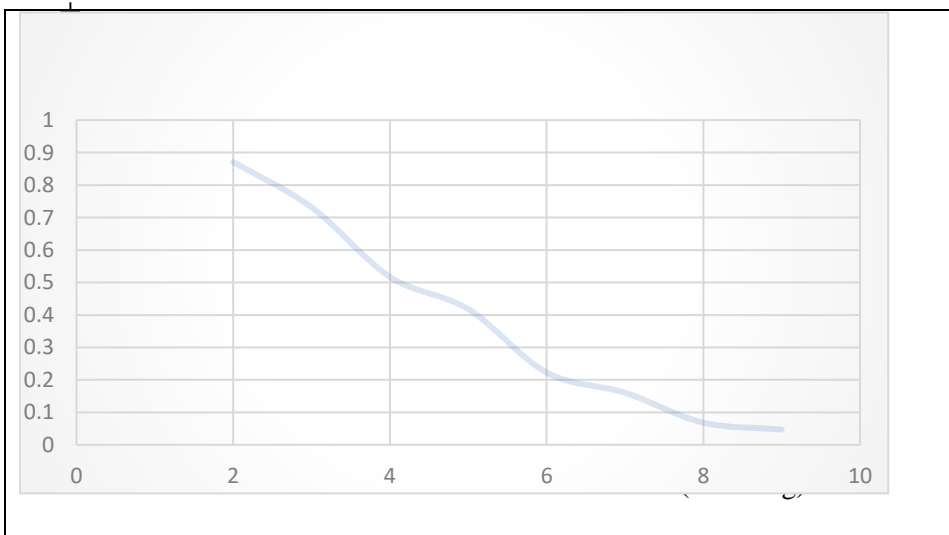


Figure III.4 : Coefficient d'activité stœchiométrique du sulfate de zinc en fonction de la température pour  $m=0,1$





**Figure III.5 :** Coefficient d'activité stœchiométrique du sulfate de zinc en fonction de la température pour  $m=0,1$



**Figure III.6 :** coefficient d'activité stœchiométrique du sulfate de zinc en fonction de la molalité en sulfate de zinc à 25°C

Le coefficient d'activité moyen du sulfate de zinc passe par un minimum qui se situe à une molalité en sulfate de zinc comprise entre  $1 \text{ mol.kg}^{-1}$  à la température  $25^\circ\text{C}$  et  $0.01 \text{ mol.kg}^{-1}$  à  $200^\circ\text{C}$ .

Aux très faibles molalités en Sphalérite et une température comprise entre  $25^\circ\text{C}$  et  $200^\circ\text{C}$  le coefficient d'activité moyen varie relativement peu.

Pour une molalité de  $0,1 \text{ mol.kg}^{-1}$  et une température comprise entre  $25^\circ\text{C}$  et  $200^\circ\text{C}$  la valeur de coefficient d'activité moyenne est un peu élevée.

Les valeurs du coefficient d'activité du sulfate de zinc montrent que pour une température comprise entre  $50^\circ\text{C}$  et  $200^\circ\text{C}$  et pour la molalité du sulfate de zinc, comprise entre  $0.0001$  et  $1 \text{ mol/kg}$ , le coefficient d'activité moyen du sulfate de zinc augmente en fonction de la température.

A partir des courbes des figures (III.3, III.4 et III.5), on déduit les équations qui représentent la corrélation entre le coefficient d'activité stoechiométrique du sphalérite et la température pour différentes molalités du sulfate de zinc

$$\text{Pour } m=0,0001 \text{ mol/kg, } \gamma_{\text{ZnSO}_4}^\pm = 9 \cdot 10^{-7} T^2 - 10^{-5} T + 0.9074 \text{ avec } R^2=0.9996$$

$$\text{Pour } m=0,1 \text{ mol/kg, } \gamma_{\text{ZnSO}_4}^\pm = 2 \cdot 10^{-5} T^2 - 0.0012 T + 0.1933 \text{ avec } R^2=0.9933$$

$$\text{Pour } m=1 \text{ mol/kg, } \gamma_{\text{ZnSO}_4}^\pm = 9 \cdot 10^{-7} T^3 - 0.0002 T^2 + 0.0148 T - 0.2393 \text{ avec } R^2=0.995$$

A partir de la figure **III.5**, on peut néanmoins déduire l'équation qui représente une corrélation entre le coefficient d'activité stoechiométrique du sulfate de zinc et la molalité en sulfate de zinc à  $25^\circ\text{C}$

$$\gamma_{\text{ZnSO}_4}^\pm = 0.001 m^3 - 0.01462 m^2 - 0.1226 m + 1.1673 \text{ avec } R^2=0.9951$$

# **Conclusion générale**

**Conclusion :**

L'étude présentée ici est relative au procédé de dissolution de la seul en l'absence d'oxygène qui permet d'obtenir de sulfate de zinc, à partir de la sphalérite.

Les résultats de cette étude couvrant le domaine de température allant de la température 25°C jusqu'à 200°C,

La constante d'équilibre de la réaction de dissolution en l'absence d'oxygène est déterminée à l'aide du modèle de Pitzer pour le calcul du coefficient d'activité. Il est nécessaire de déterminer les expressions donnant les coefficients d'activités du sulfate de zinc à 25°C, en introduisant la dépendance par rapport à la température.

Les valeurs indiquées de coefficient d'activité du sulfate de zinc montrent qu'à une température donnée le coefficient d'activité du sulfate de zinc diminue lorsque la molalité en sulfate de zinc croit,.

Le domaine d'étude est décomposé en trois parties distinctes : entre 25 et 100°C, entre 100 et 150°C et entre 150 et 200°C. Ces différents domaines semblent liés à la structure de soufre, la température de fusion du soufre cristallin se situant entre 100 et 120°C tandis que la température de 150°C correspond à la transition  $S_{\lambda} \rightarrow S_p$ .

# **Bibliographie**

**Bibliographie :**

- [1] SALAH AHMED, Extraction de Zinc dans les résidus solides de la lixiviation par Procédé Jarosite en utilisant les sels alcalins. (Société ALZINC), Mémoire De Fin D'étude pour L'obtention du Diplôme d'Ingénieur d'Etat en Chimie Industrielle, pp,1,2011.
- [2] Xiaoge Gregory Zhang, « Corrosion and Electrchemistry of Zinc », Plenum (Ed.), New York, (1996).
- [3] J.Duchaussoy, « le zinc », presses universitaires de France, 1971.
- [4] Michel Darcy : « Métallurgie du zinc », technique de l'ingénieur.1988.
- [5] BELHOUARI Abdelkarim Khaled TOUMI Nasreddine, Extraction du zinc par voie humide, Mémoire de Master, pp,23-24,2015.
- [6] J.Duchaussoy, « le zinc », presses universitaires de France, 1971.
- [7] Afadil Hassan Doukou « influence du refroidissement sur la solidification du zinc et de ses alliages », projet de fin d'étude ,2004
- [8] J.Duchaussoy, « le zinc », presses universitaires de France, 1971.
- [9] PASCAL P. nouveau traité de chimie minérale. Tome V, Masson ed. Paris (1960)
- [10] WIEDEMANN, E. UberFluorescenz und Phosphorescenz. Ann. der Physik 1888, 34, 446-449.
- [11] FORWARD, F.A., VELTMAN, H., 1959. Direct leaching of zinc sulphide concentrate by Sherrit Gordon. J. Met. 11,836– 840
- [12] DEMOPOULOS, G.P., BALDWIN, S.A., 1999. Stoichiometric and kinetic aspects on the pressure leaching of zinc concentrates. In: Mishra, B. (Ed.), TMS Annual Meeting, San Diego, 567–583
- [13] BLAZY P. la lixiviation des sulfures. Applicatio à la métallurgie . industrie Minerale-Minéralurgie, 193-202 -1973
- [14] PAWLEK, F. and PIETSCH, H. ERZMETALL, 10 (1957), 373/83.(PAWLEK, F. AND PIETSCH, H., Z. für Erzbergbau und Metalhüttenwesen. 1957 10, 373 Anwendung des Druckaufschlusses auf Erze und Hüttenzwischenprodukte
- [15] HAVLIK, T., KAMMEL, R., 2000. Procedure for selective copperrecovery from tetraedrite. Metall 54, 26– 29.
- [16] T., MIŠKUFOVÁ, A., TATARKA, P., 2001b. Modern methods of oxidative chalcopyrite leaching. Acta Metall. Slovaca 4, 62– 68.

- [17] WEISENER, C., SMART, R., GERSON, A., 2003. Kinetics and mechanisms of the leaching of low Fe sphalerite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 823–830.
- [18] WEISENER, C., SMART, R., GERSON, A., 2004. A comparison of the kinetics and mechanism of acid leaching of sphalerite containing low and high concentrations of iron. *Int. J. Miner. Process.* 74, 239–249.
- [19] ABRAITIS, P., PATTRICK, R., KELSALL, G., VAUGHAN, D., 2004. Acid leaching and dissolution of major sulphide ore minerals: processes and galvanic effects in complex systems. *Miner. Mag.* 68, 343–351.
- [20] MALMSTRÖM, M.E., COLLIN, C., 2004. Sphalerite weathering kinetics: effect of pH and particle size. In: Wanty, R.B., Seal II, R.R. (Eds.), *Proc. 11th Symp. Water–Rock Interaction*, vol. 1. pp. 849–852.
- [21] BALAZ, P., EBERT, I., 1991. Oxidative leaching of mechanically activated sphalerite. *Hydrometallurgy* 27 (2), 141–150.
- [22] ANTHONY, J.W., BIDEAUX, R.A., BLADH, K.W., NICHOLS, M.C., 1990. *Handbook of Mineralogy, Elements, Sulfides, Sulfosalts*, vol. I. Mineral Data Publishing, Tucson, Arizona.
- [23] BALÁŽ, P., ALACOVA, A., ACHIMOVICOVA, M., FICERIOVA, J., GODOCIKOVA, E., 2005. Mechano-chemistry in hydrometallurgy of sulfide minerals. *Hydrometallurgy* 77, 9–17
- [24] ROMANKIW L.T. DE BRUYN P.L. Unit processes in hydrometallurgy. Wadsworth and Davis Etd, 45-66(1964)
- [25] OPREA F. MOLDOVAN P. Le mécanisme et la cinétique du lessivage des sulfures de Zinc et de plomb dans l'autoclave sous pression d'oxygène. *Rev. Roum. Sci. Tech. Metallurgie*, 129-140(1971)
- [26] EXNER, F., GERLACH, J., PAWLEK, F., 1969. Beitrag zur Drucklaugung von Zinksulfid. *Erzmetall* 22, 219–227.
- [27] KUNIEDA Y. SAWAMOTO H. OKI T. Effects of dissolved oxygen on dissolution of Zinc sulfide in sulfuric acid solutions. *Nippon Kinzoku Gakkaishi* 37 N° 8, 803-8(1973)
- [28] ABERBOUR M, NAILI F, Essais d'électrodéposition de zinc contenu dans le concentré de zinc du minerai d'Amizour, mémoire ingénieur, Université de Béjaïa, 2001.
- [29] BELHOUARI Abdelkarim Khaled TOUMI Nasreddine, Extraction du zinc par voie humide, Mémoire de Master, pp, 11, 2015.

- [30] RAMDANI H, « L'amélioration de la mise en solution de l'oxyde de zinc au niveau de la lixiviation », mémoire ingénieur, université de Tlemcen 2005.
- [31] RAMDANI H, « L'amélioration de la mise en solution de l'oxyde de zinc au niveau de la lixiviation », mémoire ingénieur, université de Tlemcen, pp,11-12, 2005.
- [32] ABERBOUR M, NAILI F, Essais d'électrodéposition de zinc contenu dans le concentré de zinc du minerai d'Amizour, mémoire ingénieur, Université de Béjaïa, 2001.
- [33] BELHOUARI Abdelkarim Khaled TOUMI Nasreddine, Extraction du zinc par voie humide, Mémoire de Master, pp,13-14, 2015.
- [34] DARCY M : « Métallurgie du zinc », techniques de l'ingénieur, M2270.
- [35] BELHOUARI Abdelkarim Khaled TOUMI Nasreddine, Extraction du zinc par voie humide, Mémoire de Master, pp,15, 2015.
- [36] ABERBOUR M, NAILI F, Essais d'électrodéposition de zinc contenu dans le concentré de zinc du minerai d'Amizour, mémoire ingénieur, Université de Béjaïa, 2001.
- [37] BELHOUARI Abdelkarim Khaled TOUMI Nasreddine, Extraction du zinc par voie humide, Mémoire de Master, pp,17, 2015.
- [38] K.S. PITZER, R.N. ROY AND L.F. SILVESTER, "Thermodynamics of Electrolytes 7. Sulfuric acid.", *JAmChem Soc*, 99(1977), 4930-4936.
- [39] D.J. BRADLEY, K.S. PITZER. *J. Phys. Chem.*, Thermodynamics of Electrolytes 12. dielectric properties of water and Debye-Huckel Parameters to 350°C and 1kbar. *J. phys. Chem* 83(12), 1599-603, (1979).
- [40] PITZER, K.S.; MAYORGA, G. (1973). "Thermodynamics of Electrolytes, II. Activity and osmotic coefficients with one or both ions univalent". *J. Phys. Chem.* 77 (19): 2300–2308. doi:10.1021/j100638a009.
- [41] PITZER, K.S. (editor) (1991). *Activity coefficients in electrolyte solutions (2nd ed.)*. C.R.C. Press. ISBN 0-8493-5415-3. Chapter 3. \*Pitzer, K.S. Ion interaction approach: theory and data correlation, pp. 75–153
- [42] PITZER, K.S.; MAYORGA, G. (1974). "Thermodynamics of Electrolytes. III. Activity and osmotic coefficients for 2–2 electrolytes". *J. Solution. Chem.* 3 (7): 539–546. doi:10.1007/BF00648138.
- [43] PITZER, K.S.; KIM, J.J. (1974). "Thermodynamics of electrolytes. IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes". *J. Amer. Chem. Soc.* 96 (18): 5701–5707. doi:10.1021/ja00825a004.



- [44] WALTER FUERST, HENRI RENON ; Effect of the various parameters in the application of Pitzer's model to solid-liquid equilibrium. Preliminary study for strong 1-1 electrolytes, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1982, 21 (3), pp 396–400  
DOI: 10.1021/i200018a008
- [45] J.M.PRAUSNITZ, ET AL., *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*, Prentice Hall PTR, Upper Saddle River, New Jersey, 1999.
- [46] BEUTIER D ET RENON H (1978), Representation of NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub>-SO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O vapor-liquid equilibria, *Ind.Eng. Chem.Process Des.Dev.*17,220-23

## Résumé:

L'étude présentée ici est relative au procédé de dissolution de la blende synthétique en solution en l'absence d'oxygène qui permet d'obtenir de sulfate de zinc, à partir de la blende commerciale synthétique, la constante d'équilibre de la réaction de dissolution en l'absence d'oxygène est déterminée à l'aide du modèle de Pitzer pour le calcul de coefficient d'activité.

Les expériences de lixiviation de cette étude couvrant le domaine de température allant de la température 25°C jusqu'à 200°C, il est nécessaire de déterminer les expressions donnant les coefficients d'activités du sulfate de zinc ainsi les coefficients d'activités d'acide sulfurique à 25°C, en introduisant la dépendance par rapport à la température.

## ملخص :

تتعلق الدراسة المقدمة هنا بعملية إذابة مزيج اصطناعي في محلول في غياب الأوكسجين مما يجعل من الممكن الحصول على كبريتات الزنك ، من مزيج تجاري صناعي ، ثابت التوازن لتفاعل تفاعل يتم تحديد الانحلال في غياب الأوكسجين باستخدام نموذج بيتزر لحساب معامل النشاط.

تجارب الترشيح لهذه الدراسة التي تغطي نطاق درجة الحرارة من 25 درجة مئوية حتى 200 درجة مئوية ، من الضروري تحديد التعبيرات التي تعطي معاملات نشاط كبريتات الزنك وكذلك معاملات النشاط لـ حامض الكبريتيك عند 25 درجة مئوية ، إدخال الاعتماد على درجة الحرارة.

## Abstract :

The study presented here relates to the process of dissolving synthetic blende in solution in the absence of oxygen which makes it possible to obtain zinc sulfate, from synthetic commercial blende, the equilibrium constant of the reaction of Dissolution in the absence of oxygen is determined using the Pitzer model for the calculation of activity coefficient.

The leaching experiments of this study covering the temperature range from 25 ° C up to 200 ° C, it is necessary to determine the expressions giving the activity coefficients of zinc sulfate as well as the activity coefficients of sulfuric acid at 25 ° C, introducing the temperature dependence.