L'EPURATION DES EAUX ACIDES D'EXHAURE DE LA MINE PICCALINA (SARDAIGNE) ET LA RECUPERATION DES METAUX SEPARES

Ghiani, M.* ; Tonetti, E.**

ABSTRACT : After a brief review of the most common methods of treatment in use today to resolve the problem of water pollution posed by acid pumping waters of certain metallic mines, the paper examines, with experimental methods, the possibility of purifying acid pumping waters from the Piccalinna mine (Montevecchio) having an exceptionally high heavy metal ions content. The technical possibility of purification is demonstrated by applying the well-known processes of precipitation and sedimentation of hydroxides, and adopting the following alternative different flowsheets :
- single stage treatment, with the sole object of complying with the severe limitations imposed by the provisions of Italian law regarding water pollution ;
-multistage treatment with the additional aim of recovering one or more of the commercial products precipitaded.

RESUME : Après une brève revue des méthodes les plus communes de traitement actuellement utilisées pour résoudre le problème de pollution des eaux posé par les eaux acides d'exhaure de certaines mines métalliques, le mémoire examine, avec méthode expérimentale, la possibilité d'épuration des eaux acides d'exhaure de la mine Piccalinna (Montevecchio) caractérisées par un titre exceptionnellement élevé d'ions de métaux lourds. On démontre la possibilité technique de l'épuration, en appliquant les procédés de précipitation et de sédimentation d'hydroxides, suivant différents diagrammes alternatifs :
- par traitement monostade, dans le seul but de satisfaire les limites sévères imposées par les lois italiennes en vigueur en matière de pollution des eaux ;
- par traitement multistade dans le but supplémentaire de récupérer sous forme marchande un ou plusieurs produits métallifères.

* Professeur de Préparation des Minerais. Istituto di Arte Mineraria e Preparazione dei Minerali. Centro Studi Geominerari e Mineralurgici CNR. Université de Cagliari, Italie.
** Chef des installations de préparation des minerais des mines de la Société SOGERSA en Sardaigne, Italie.

RESUMEN : Después de pasar revista, rápidamente, a los métodos más comunes de tratamiento, actualmente utilizados, para resolver el problema de polución, provocado por las aguas ácidas de drenaje de ciertas minas metálicas, se examina, con método experimental, la posibilidad de depuración de las aguas ácidas del drenaje de la mina Piccalinna (Montevecchio), caracterizadas por un contenido iónico excepcionalmente elevado de metales pesados. Se demuestra la posibilidad técnica de depuración, mediante aplicación de los procedimientos de precipitación y sedimentación de hidróxidos, según diferentes diagramas alternativos :
- por tratamiento monoestado, con el fin de satisfacer los severos límites impuestos por las leyes italianas en vigor, en materia de polución de agua ;
- por tratamiento multiestado, con el fin suplementario de recuperar, en forma comercial, uno o varios productos metálicos.

1. INTRODUCTION

Jusqu'il y a quelque temps le seul problème apparent de pollution des eaux à la attention de l'industrie minière était la séparation des solides en suspension dans les eaux d'exhaure et dans les effluents des installations d'enrichissement.

Depuis quelques années toutefois, l'attitude va se modifiant en conséquence des plus amples connaissances acquises à l'égard des effets que la présence des différents éléments en traces exerce sur l'équilibre écologique du système des eaux.

En même temps on a adapté et renforcé la législation qui concerne la prévention de la pollution des eaux.

Les eaux d'exhaure des mines métalliques, et de celles à sulfures en particulier, ainsi que les eaux de rejet des installations d'enrichissement constituent certainement les sources principales de pollution des eaux dans l'industrie minière.

Se référant au premier type d'eaux, les problèmes de pollution y associés sont essentiellement à attribuer à la formation d'acide. Dès que l'eau entre en contact avec des sulfures, de petites quantités de soufre se dissousent et ceci donne lieu à la formation de thiocomposés qui peuvent s'oxyder produisant de l'acide sulfurique.

La lixiviation lente des minéraux de la part des eaux acides qui se forment de cette façon détermine ensuite une augmentation progressive de la concentration d'ions de métaux lourds dans ces eaux.

Par conséquent, si l'on considère les limites sévères imposées par la législation italienne et par la loi régionale de la Sardaigne en matière de décharge des eaux industrielles (loi du 10 mai 1976; decret régional de la Sardaigne, 14 décembre 1976), on peut bien comprendre la nécessité d'un traitement préliminaire des eaux de ce type avant de les amener dans les systèmes extérieurs, dans le but d'en neutraliser l'acidité et d'en réduire la concentration en éléments nuisibles au dessous des limites prescrites.

2. EPURATION DES EAUX D'EXHAURE DANS LES BASSINS DE DECANTATION DES STERILES

L'épuration des eaux acides d'exhaure est basée généralement sur le rapport entre la concentration des ions métalliques et le pH de l'eau (FAIR, 1968).

La méthode de traitement la plus commune consiste à envoyer les eaux dans le bassin des stériles où le pH est réglé à un niveau capable de neutraliser l'acidité et de précipiter les métaux sous forme d'hydroxydes insolubles (BELL, 1974).

Le bassin permet aussi la sédimentation et l'oxydation des eaux. La méthode est simple seulement en apparence car souvent un seul bassin doit accomplir simultanément plusieurs tâches:
- enlever les solides stériles par sédimentation;
- neutraliser l'acidité;
- précipiter les métaux sous forme de composés insolubles;

- sédimenter ces précipités;
- retenir indéfiniment les stériles et les précipités sédimentés;
- stabiliser les éléments oxydables;
- régulariser les fluctuations de qualité et de quantité de l'effluent, emmagasinant en plus l'eau de pluie et régularisant son flux.

L'utilisation presque universelle des bassins de stériles comme méthode principale de traitement des eaux polluées dans l'industrie minière dérive sans doute de la capacité effective de ces bassins d'accomplir plusieurs des tâches mentionnées et en plus du fait qu'ils représentent un mode de traitement relativement peu couteux. Les phases du traitement les plus critiques sont sans doute la sédimentation, l'oxydation et le stockage des solides sédimentés. Dans beaucoup de cas, la disponibilité d'une zone étendue renfermée permet de réaliser efficacement ces trois procédés à condition que le bassin soit bien projeté et géré. Dans de autres cas, toutefois, cela est empêché pour deux raisons fondamentales : en premier lieu à cause des dimensions et des caractéristiques naturelles du système défavorables à un contrôle soigné de chacun de ces procédés, et en second lieu, en raison des exigences contrastantes dont on doit tenir compte en vue de leur optimisation.

D'autre part, les mines qui utilisent des bassins de stériles bien contrôlés obtiennent facilement des effluents qui respectent largement les limites imposées par la législation en vigueur (BELL, 1974, BUSS, 1974, OKO, 1974).

3. EPURATION DES EAUX D'EXHAURE DANS LES UNITES MECANISEES

Dans le cas où la structure des activités minières est articulée de sorte qu'il n'existe pas la disponibilité de bassins de sédimentation des rejets provenants de l'installation d'enrichissement, la solution alternative peut consister dans l'utilisation d'unités mécanisées où on réalise les différentes phases de mélange des réactifs alcalins, de contrôle de pH, floculation, clarification et stockage des boues. En cas de nécessité l'installation peut comprendre un stade de épuration ultérieure de l'effluent dans le but d'obtenir des standards d'épuration particulièrement poussés.

L'utilisation de ces unités mécanisées de traitement des eaux d'exhaure représente aussi une solution alternative dans le cas où, tout en disposant d'un bassin de stériles bien adapté, on croit qu'il soit opportun de traiter l'ensemble des eaux d'exhaure et de celles de drainage superficiel séparément des eaux de rejet de l'installation d'enrichissement. Dans le cas, par exemple, où ces dernières soient recyclées, après ou non leur épuration, la solution citée représente aussi la seule possible.

D'autre part, puisque le recyclage des eaux de rejet des installations de valorisation représente sans doute pour l'industrie minéralurgique l'objectif plus avancé dans la lutte contre la pollution des eaux, et étant donné le nombre croissant des installations qui tendent à le réaliser, il est évident que dans l'avenir prochain l'utilisation d'installations mécanisées pour traiter les eaux de exhaure deviendra plus répandue.

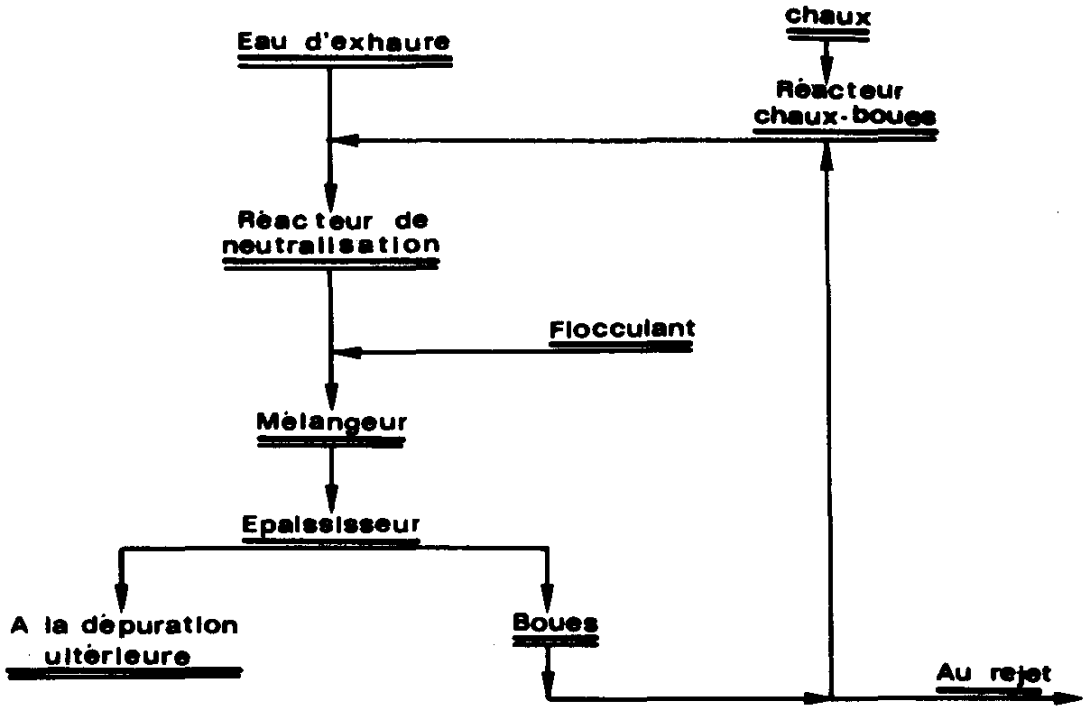

Fig.1 - Schéma d'une unité mécanisée pour le traitement des eaux d'exhaure

On trouvera à la Fig.1 le schéma classique d'une unité mécanisée de traitement des eaux d'exhaure et de celles provenant du drainage de surface, tel que celui réalisé actuellement dans de nombreuses mines canadiennes (BELL, 1975). Il consiste d'un stade de préparation des réactifs, d'un stade de floculation, de clarification des eaux, de recyclage des boues quand nécessaire, d'épuration ultérieure de l'effluent et de séchage des boues.

On utilise cette dernière phase d'épuration supplémentaire lorsqu'il faut obtenir des taux d'épuration très poussés. En principe elle est constituée d'un procédé de sédimentation supplémentaire dans un bassin artificiel, bienqu'ils aient été expérimentés, mais avec un succès discutable, des procédés de filtration en lit sableux ou de cémentation sur oxyde de magnésium (BELL, 1975).

En ce qui concerne l'application industrielle, ces installations ont donné de bons résultats et il en résulte que, entre autres, quant à la qualité de l'effluent, le dégré de pollution de l'effluent n'a pas d'influence, tandis que de

ce point de vue, l'utilisation de floculants et le recyclage partiel de la boue sont d'une importance fondamentale.

4. LES EAUX D'EXHAURE DE LA MINE PICCALINNA

La mine Piccalinna (Montevecchio) est une mine relativement humide, puisque moyennement le débit d'exhaure des eaux souterraines est de l'ordre de 3000 m^3/j.

Le tableau 1 montre la concentration en mg/l des ions contenus dans un échantillon d'eau d'exhaure prélevé pour l'exécution de l'étude expérimentale, mais qui reproduit substantiellement la composition moyenne de ces eaux.

Tableau 1 - Composition ionique des eaux d'exhaure de la mine Piccalinna

Ions	Concentration (mg/l)	Ions	Concentration (mg/l)
Cu^{2+}	35	Ca^{2+}	206
$Fe^{2+} + Fe^{3+}$	235	Al^{3+}	97
Mn^{2+}	186	SO_4^{2-}	6170
Zn^{2+}	2426	Cl^-	82
Mg^{2+}	186	pH	2,64

Soit l'acidité soit le titre d'ions nuisibles très élevés, obligent, en concomitance avec la pleine application de la loi italienne pour la prévention de la pollution prévue d'ici le 13/6/1979, de traiter ces eaux avant leur décharge.

Nous avons donc effectué une étude expérimentale ayant pour but principal de réduire l'acidité et la composition ionique au dessous des limites prévues par la législation en vigueur. La technique de traitement adoptée était celle à chaux. De plus, dans le but de réduire la charge économique du traitement, aussi par rapport à la concentration exceptionnellement élevée en zinc de ces eaux, on a étudié la possibilité d'application d'un procédé de précipitation en deux stades en mesure de fournir au moins un produit marchand à haute teneur en zinc. La méthode, déjà appliqué à l'échelle industrielle dans la République Fédérale Allemande, aux eaux d'exhaure de la mine de Meggen, permet en principe de réduire aussi le prix élevé de stockage des boues précipitées(BERGMANN, 1971).

5. PRECIPITATION PAR CHAUX DES HYDROXYDES METALLIQUES

Le relèvement des courbes de précipitation des hydroxydes des différents métaux contenus dans l'eau d'exhaure de la mine Piccalinna a été effectué ajoutant à des échantillons de 500 ml d'eau quantités croissantes de solution N/10 de $Ca(OH)_2$. Dans chaque essai on a puis pourvu à la filtration des hydroxydes précipités, séchant à 110°C, pesant ensuite ces précipités, et déterminant le pH de l'eau avec un pH-mètre avant et après précipitation. Pour l'eau telle quelle et pour l'eau filtrée de chaque essai, on a déterminé, par le moyen d'analyses au spectrophoto-

mètre, la concentration des ions Cu^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+} + Fe^{3+}, Mn^{2+}, Al^{3+} et par analyse chimique directe la concentration de SO_4^{2-}.

Les courbes de précipitation des différents hydroxydes métalliques en fonction du pH sont indiquées dans la Fig.2. Ces courbes montrent que la précipitation est presque complète dans le champ de pH entre 8 et 9. Par contre, la concentration de l'ion sulphate se révèle seulement faiblement réduite.

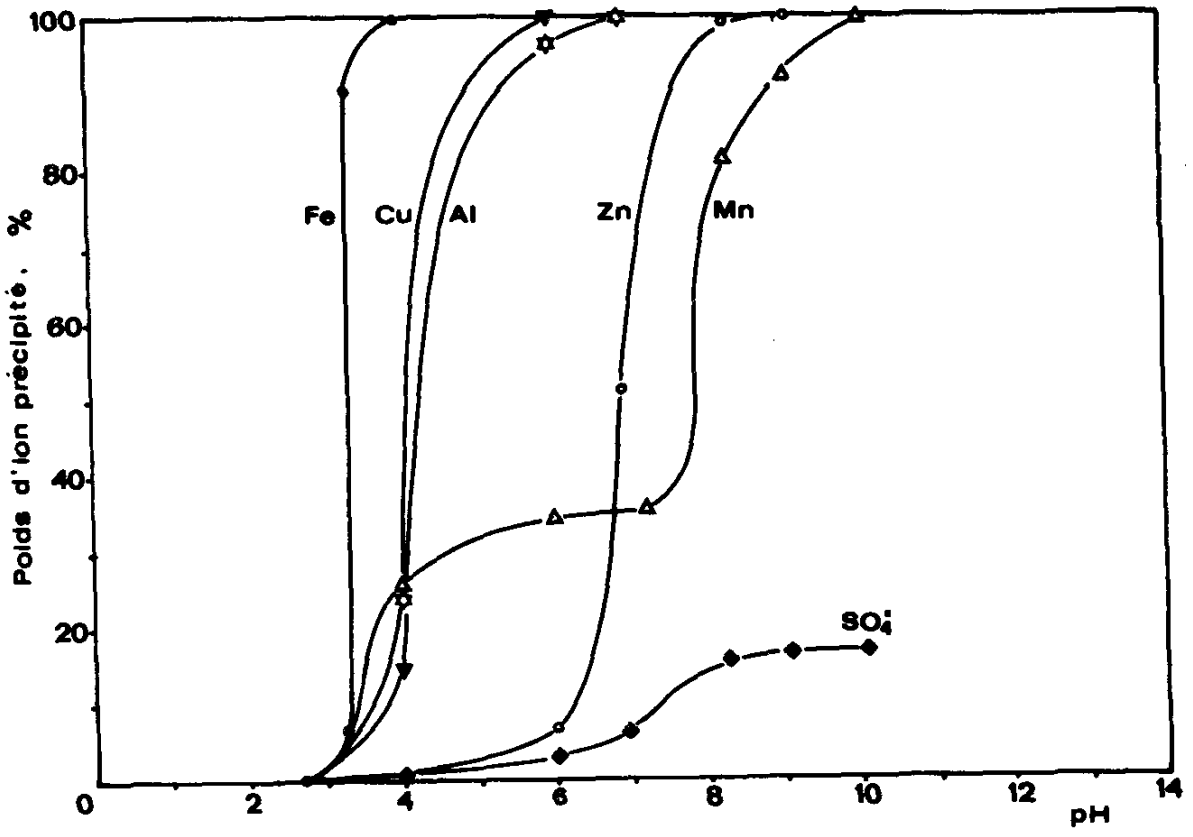

Fig.2 - Courbes de précipitation des ions contenus dans l'eau d'exhaure de la mine Piccalinna. Modificateur du pH : $Ca(OH)_2$

L'application de la technique de précipitation utilisant la chaux, aux eaux de la mine Piccalinna, permet donc, dans le cas où les eaux résultantes sont déchargées dans la mer, de respecter les limites imposées par la législation actuelle. Au contraire, ce n'est pas le cas pour les eaux à décharger dans le système intérieur (fleuve ou lac), leur concentration résiduelle d'ion SO_4^{2-} étant supérieure à la limite maximum admissible en ce cas (1000 mg/l).

6. EPURATION AVEC $BaCl_2$ ET $Ca(OH)_2$

La réduction de la concentration de l'ion SO_4^{2-} au dessous des limites requises rend nécessaire le recours à un réagent spécifique en mesure de précipiter l'excès. Les sels solubles de barium sont certainement des réagents indiqués pour ce but. Pour le chlorure de barium, par exemple, la quantité stoechiométriquement nécessaire pour précipiter 1 g de SO_4^{2-} est de 2,168 g.

Le procédé a été essayé sur l'eau d'exhaure de la mine Piccalinna observant la méthodologie suivante. A 1 litre d'eau d'exhaure telle quelle on a ajouté 13,3 g de $BaCl_2$ et 3,7 g de $Ca(OH)_2$ (1)

Après brève agitation le précipité, filtré et seché à 110°C, a été pesé et analysé, tandis que pour l'eau filtrée on a déterminé par voie spectrophotomètrique la concentration résiduelle des métaux principaux, et par voie chimique directe la concentration résiduelle d'ion SO_4^{2-}.

Le résidu pesant 20,108 g, titrait 64,62% $BaSO_4$, 1,17% Fe, 0,92% Mn, 11,97% Zn, 0,018% Cu, tandis que dans l'eau filtrée on a relevé seulement de traces des différents ions.

Il ressort donc que le processus se révèle efficace pour l'épuration des eaux de la mine Piccalinna, avec l'élimination soit des métaux soit du sulphate, quoique on doive avancer des réserves en ce qui concerne le prix de revient élevé des réagents nécessaires et le contenu élevé de chlore dans les eaux épurées en raison de l'emploi du chlorure de barium.

Cependant, on souhait que pour ces eaux, en dérogation des lois en vigueur, soient tolérées des concentrations résiduelles d'ions SO_4^{2-} et/ou Cl^- supérieures aux limites actuellement prévues, en accord, du reste, avec la pratique suivie dans quelques pays hautement industrialisés.

Pour les eaux d'exhaure des mines canadiennes de New Brunswick, par exemple, dont la concentration de SO_4^{2-} peut excéder les 10.000 mg/l, il n'existe aucune limite en ce qui concerne la concentration de ce composant dans les eaux qui proviennent de l'épuration (BELL, 1975).

7. EPURATION AVEC RECUPERATION DE METAUX

Etant donné le prix de revient élevé de l'épuration des eaux très polluées telles que celles d'exhaure de la mine Piccalinna, il serait opportun de vérifier, comme d'autre part c'est la pratique dans la mine de Meggen déjà citée, la possibilité de réduire la charge économique du traitement. Pour atteindre ce but on a adopté un procédé de précipitation multistade, qui est en mesure de fournir au moins un produit marchand ayant une teneur en zinc relativement élevée.

---

(1) *Quantités calculées d'après la composition ionique de l'eau d'exhaure.*

Les diagrammes de Fig.2 montrent que la précipitation des métaux tels que Fe, Cu et Al, est presque complète à un pH autour de 6, tandis que plus que 90% du zinc est encore contenu en solution.

Cependant, la réalisation d'un schéma d'épuration en deux stades, le premier à un pH compris entre 5 et 6 et le deuxième à un pH autour de 8, peut permettre de obtenir une boue, précipitée pendant le deuxième stade, ayant une teneur en zinc plus élevée. Une amélioration ultérieure de la qualité de ce produit est possible précipitant la totalité du manganèse au cours du premier stade. L'effet est, en principe, possible au moyen d'une oxydation de la solution, par example, employant hypochlorite de sodium, lequel, comme il est bien connu, est un agent oxydant à température ordinaire, soit en solution alcaline, soit en solution acide. Plusieurs hydroxydes métalliques sont transformés, par oxydation, dans d'autres hydroxydes dont le métal se trouve dans un état d'oxydation plus élevé.

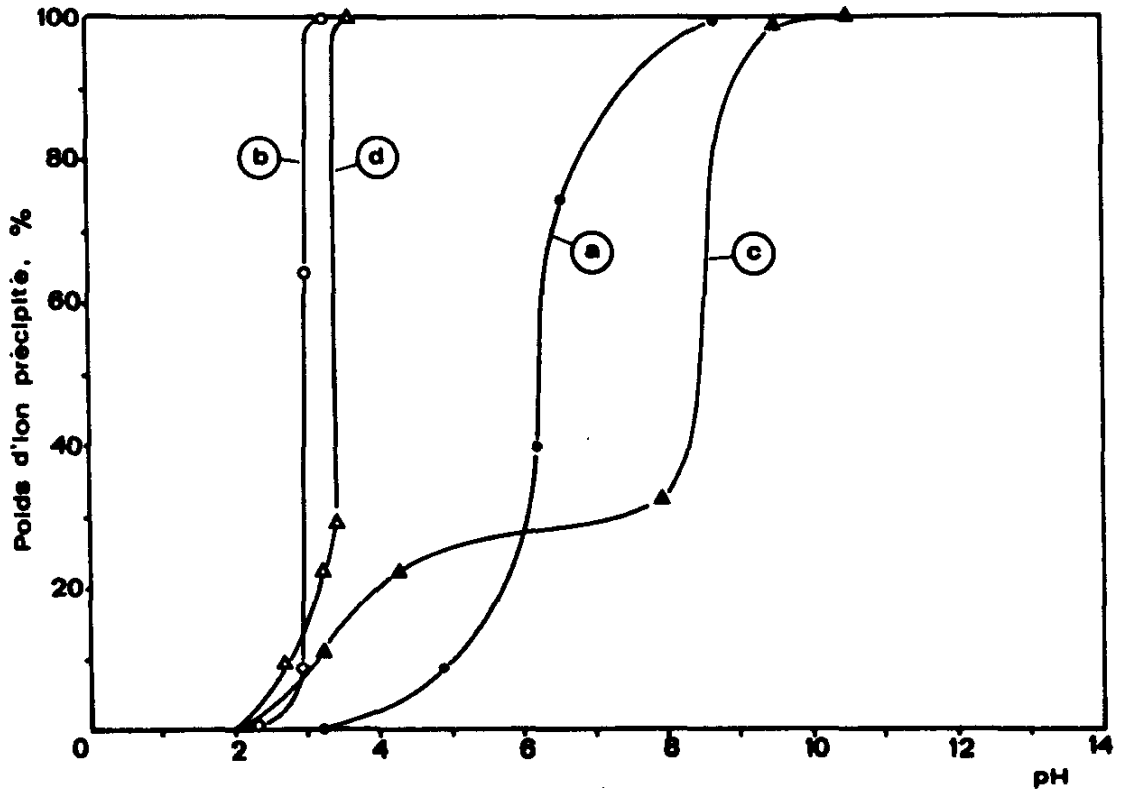

Fig.3 - Influence de l'oxydation sur la précipitation du fer et du manganèse
a) précipitation du fer d'une solution de $FeSO_4$ avec NaOH;
b) précipitation du fer d'une solution de $FeSO_4$ avec NaOCl;
c) précipitation du manganèse d'une solution de $MnSO_4$ avec NaOH;
d) précipitation du manganèse d'une solution de $MnSO_4$ avec NaOCl.

Par exemple, pour le fer ferreux $2Fe(OH)_2 + OCl^- = Cl^- + 2Fe(OH)_3$ et pour le manganèse $Mn(OH)_2 + OCl^- = Cl^- + MnO(OH)_2$.

Il est de conséquent que le fer ferreux et le manganèse peuvent précipiter sous la forme d'hydroxydes dans un champ de pH plus bas. Les résultats de ces expériences de laboratoire sont indiqués dans la Fig.3.

D'après ces considérations théoriques et contrôles expérimentaux on a effectué la précipitation en deux stades des impuretés contenues dans les eaux d'exhaure de la mine Piccalinna, suivant la méthodologie schématisée en Fig.4.

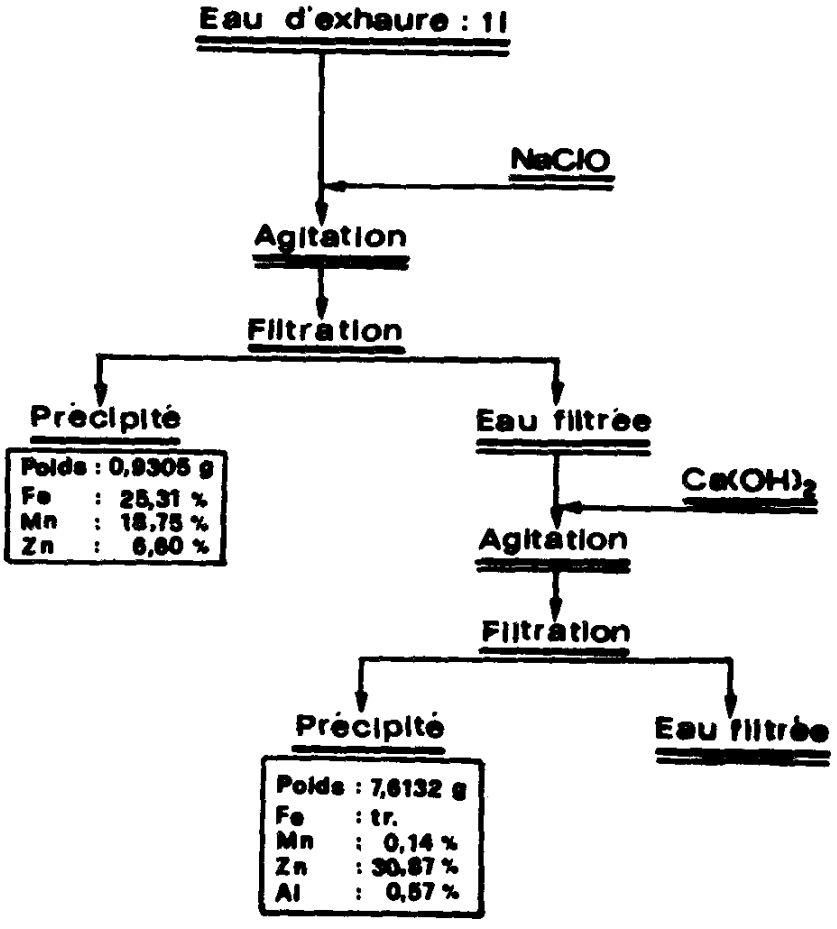

Fig.4

A 1 litre d'eau d'exhaure telle quelle on a ajouté 10 ml d'une solution 6% de chlore de hypochlorite de sodium, filtrant, après brève agitation, le précipité. A l'eau filtrée on a ajouté encore 3,7 g de chaux, filtrant de nouveau. Les précipités filtrés ont été séchés à 110°C, pesés et analysés. Les résultats obtenus sont montrés dans la même Fig.4.

Comme l'on constate, le procédé permet l'épuration de l'eau, obtenant dans le deuxième stade de précipitation une amélioration relative des caractéristiques qualitatives de la boue précipitée. La précipitation d'une certaine proportion d'ion sulphate sous forme de sulphate de calcium, au cours du deuxième stade susdit, limite la teneur en zinc de cette boue. Par conséquent, l'élimination préalable de l'ion sulphate, par exemple au moyen d'une précipitation avec $BaCl_2$, peut obvier à l'inconvénient.

La vérification expérimentale relative a été conduite suivant le procédé schématisé dans la Fig.5.

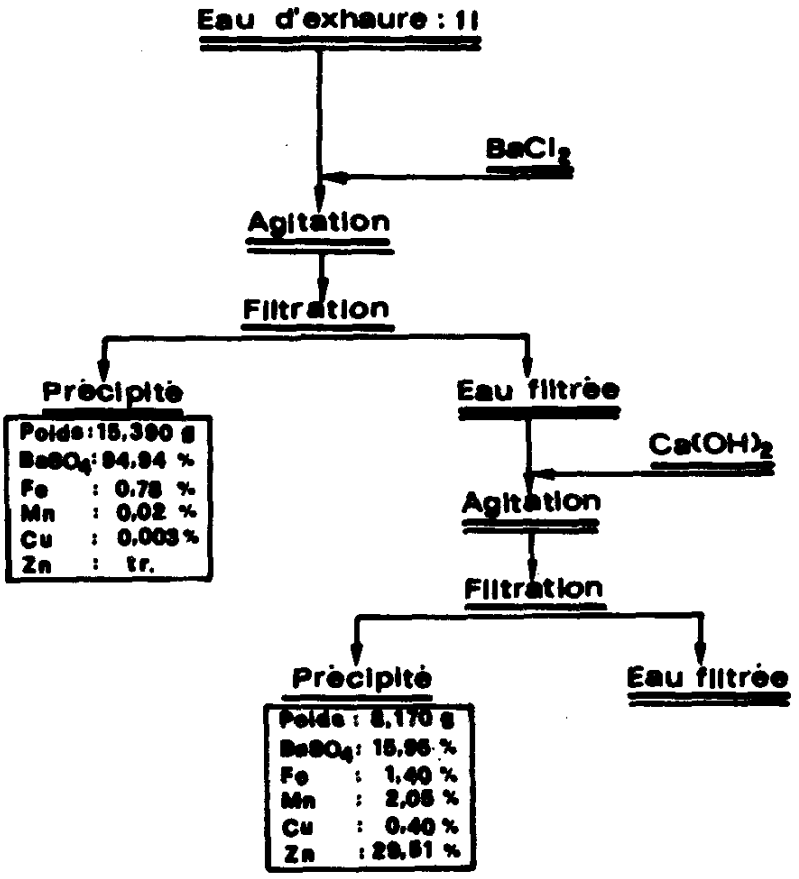

Fig.5

A 1 litre d'eau telle quelle on a ajouté 13,3 g de $BaCl_2$, filtrant après brève agitation. A l'eau filtrée on a ajouté encore 3,7 g de $Ca(OH)_2$. Les précipités, filtrés, ont été séchés à 110°C, pesés et analysés.

Les résultats, indiqués dans la même Fig.5, soulignent la validité du procédé et l'intérêt économique de l'utilisation d'un diagramme à trois stades, à savoir, précipitation des métaux dans le premier, des sulphates dans le deuxième et du zinc dans le troisième.

On trouverà à la Fig. 6 un schéma du procédé susdit et les résultats expérimentaux obtenus.

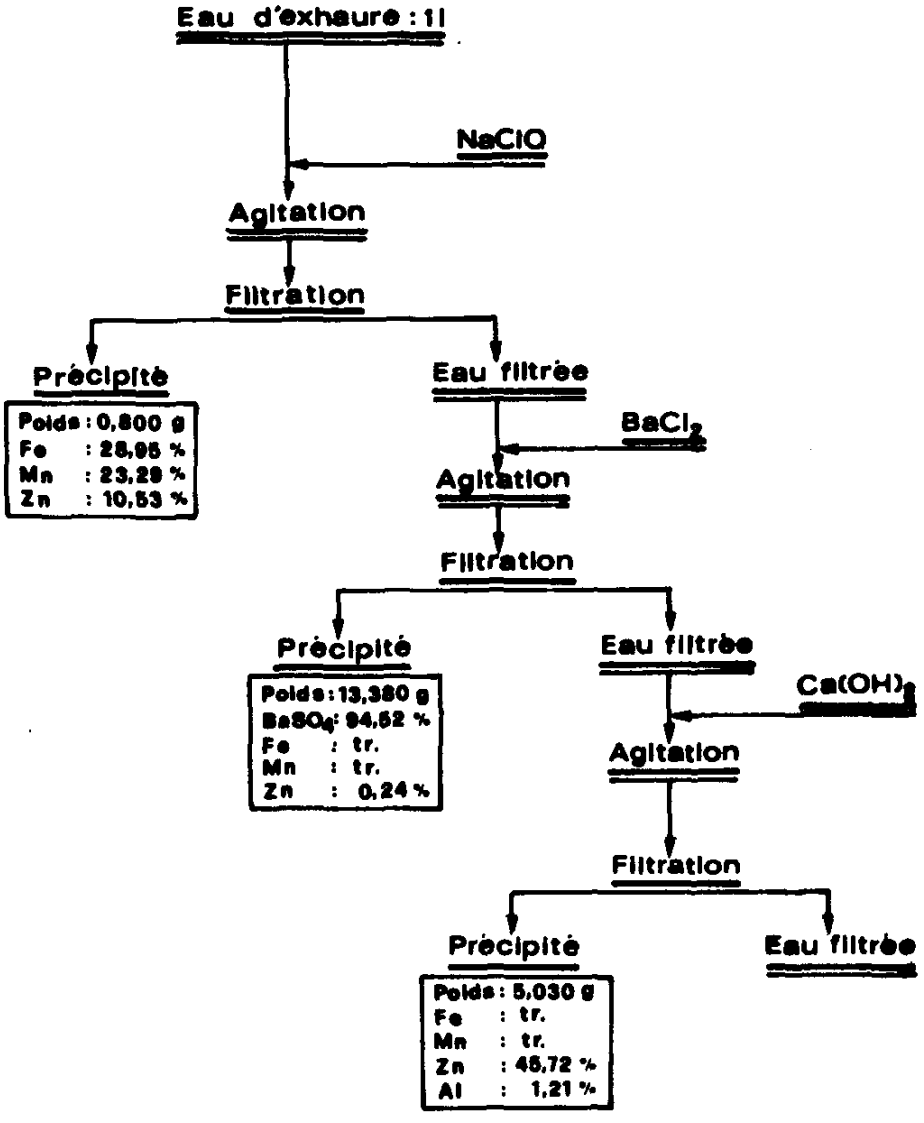

Fig.6

A 1 litre d'eau telle quelle on a ajouté successivement 10 ml d'hypochlorite de sodium, 13,3 g de $BaCl_2$ et 3,7 g de $Ca(OH)_2$, agitant et filtrant après chaque addition. Les précipités, filtrés, ont été séchés à 110°C, pesés et analysés.

Les deux résidus provenant de la filtration du deuxième et du troisième stade, constituent des produits marchands, lesquels pourtant peuvent valablement contribuer à la limitation des charges économiques de l'épuration.

Evidemment le procédé peut, en alternatif, être simplifié, conglobant le premier et le deuxième stade dans une seule phase de précipitation.

8. CONCLUSIONS

On a démontré expérimentalement la possibilité d'épuration des eaux acides d'exhaure de la mine Piccalinna tout en respectant les limites imposées par les termes de la loi en matière de pollution des eaux.

On peut atteindre le but utilisant différentes méthodes et diagrammes alternatifs, à savoir:
- traitement monostade dans le bassin de décantation des stériles;
- traitement monostade en unité mécanisée spécialement préparée;
- traitement multistade en unité mécanisée avec récupération d'un ou plusieurs produits marchands.

Du point de vue économique le choix optimal doit, naturellement, être évalué comparant la valeur des produits obtenus dans un diagramme multistade avec le prix de revient supplémentaire d'investissement, de réagents et de main d'oeuvre lié à cette dernière solution.

BIBLIOGRAPHIE

Loi n.319 du 10 mai 1976: "Normes pour la tutelle des eaux par la pollution".

Decret du Président de la Commission Régionale de la Sardaigne n.350 du 14 décembre 1976: "Directives et prescriptions régionales pour les décharges provenant de installations productives en matière de tutelle des eaux par la pollution".

FAIR, G.M., GEYER, J.C., et OKUN, D.A. 1968. Water and wastewater engineering. (New York - Wiley & Sons) 28.

BELL, A.V. 1974. The tailings pond as a waste treatment system. CIM Bull., 67, 744, 73-78.

BUSS, E. 1974. Acid drainage control and water treatment at Heat Steele. CIM Bull., 67, 751, 54-61.

OKO, U.M., et TAYLOR, W.L. 1974. Treatment of acid mine waste water at Falconbridge's Hardy Crown Pillar Project. CIM Bull., 67, 744, 43-49.

BELL, A.V., PHINNEY, K.D., et BEHIES, S.W. 1975. Some recent experiences in the treatment of acidic, metal bearing mine drainages. CIM Bull., 68, 764, 39-46.

BERGMANN, A. 1971. How Meggen purifies mine water and recovers marketable Zn precipitate. World Mining, 24, 10, 48-51.

O'CONNOR, J.T. 1971. Iron and Manganese in water quality and treatment (New York - McGraw-Hill), 378-96.