

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

MODÉLISATION DU FOURNEAU À DÉCUIVRAGE CONTINU À L'AIDE
D'UNE INTERFACE AVEC LES LOGICIELS FACTSAGE ET METSIM.

ANDRÉANE PÉLOQUIN

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES

(GÉNIE CHIMIQUE)

JUILLET 2006



Library and
Archives Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Published Heritage
Branch

Direction du
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 978-0-494-19321-1

Our file Notre référence

ISBN: 978-0-494-19321-1

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.


Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire est intitulé :

MODÉLISATION DU FOURNEAU À DÉCUIVRAGE CONTINU À L'AIDE
D'UNE INTERFACE AVEC LES LOGICIELS FACTSAGE ET METSIM.

présenté par : PÉLOQUIN Andréane

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. PELTON Arthur, Ph. D., président

M. BALE Christopher W., Ph. D., membre et directeur de recherche

M. STUART Paul, Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. MASON Cashman, Ph. D., membre

À François et ma famille

REMERCIEMENTS

J'exprime mes profonds remerciements à mon directeur de maîtrise, le professeur Christopher W. Bale pour l'aide compétente qu'il m'a apportée, pour sa patience et son encouragement.

Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à Cashman Mason pour m'avoir donné la possibilité d'étudier la modélisation du procédé de décuivrage continu.

Je remercie Paul Stuart, mon codirecteur pour ses conseils pertinents.

Je souhaite également remercier la compagnie Teck Cominco qui a financé ce projet et à tous les gens qui m'ont aidé lors de la campagne d'échantillonnage à Trail.

Je remercie ma famille, mes amis ainsi que François pour leur incontournable support.

Je tiens à remercier tous mes collègues et amis du CRCT qui ont contribué à ce projet par leur encouragement et leur connaissance en calcul thermochimique.

Finalement, j'exprime ma gratitude aux membres de mon jury: Dr Arthur D. Pelton, Dr Christopher W. Bale, Dr Paul Stuart et Dr Cashman Mason.

RÉSUMÉ

Teck Cominco Limited est l'une des principales sociétés d'exploitation minière et d'affinage de métaux tels que le plomb en Amérique du Nord. Le plomb, qui est relativement peu coûteux, a quelques propriétés importantes dont celle, en particulier, d'être un matériau ayant une bonne résistance à la corrosion dans la plupart des environnements communs.

La fabrication du plomb est un procédé principalement pyrométallurgique qui se divise, dans le cas de l'usine de fusion de zinc et plomb de Trail en deux étapes : la réduction/fusion et l'affinage. La dernière étape de ce procédé, soit l'affinage, consiste à enlever les impuretés qui peuvent nuire lors de l'emploi industriel du plomb. En effet, le plomb d'œuvre produit à partir de minerais concentrés dans un haut fourneau, contient généralement en solution un grand nombre d'impuretés tel que le cuivre, le soufre, l'arsenic, etc. Pour réaliser l'affinage, le fourneau à décuivrage continu (CDF) est tout d'abord utilisé. Cette opération unitaire consiste à refroidir le plomb d'œuvre à des températures au-dessus de son point de congélation (370°C) afin que certaines impuretés (en particulier le cuivre) forment une couche de sulfures (matte) non soluble avec la solution métallique de plomb. Cette couche est alors retirée du procédé.

Puisque le CDF utilisé à l'usine Teck Cominco de Trail, est perçu comme une opération unitaire problématique, une modélisation thermodynamique expérimentale du procédé a été mise en place pour effectuer un bilan de matière. Avec l'aide des logiciels FactSage et METSIM, une interface a été construite permettant à METSIM d'explorer différentes conditions d'opérations et d'accéder simultanément à FactSage pour effectuer des calculs thermodynamiques pour les différentes parties du CDF. De plus, une série d'échantillonnage a été effectuée afin d'étudier les principaux paramètres:

- Température du plomb d'oeuvre (à l'aide de thermocouples).
- Analyse chimique du plomb d'oeuvre pour les éléments Pb, Cu, S et As présents dans la couche de matte et de plomb du CDF.

La stratégie de l'interface consiste à faire appel au module Equilib de FactSage pour chaque calcul autour d'une opération unitaire du modèle de METSIM. Equilib est un module très robuste qui permet, par un algorithme de minimisation de l'énergie de Gibbs, de calculer des équilibres thermodynamiques. Jusqu'à ce jour, l'interface permet deux types de calcul; équilibre isothermique (température des produits fixe) et équilibre adiabatique (enthalpie des produits fixe). Les résultats découlant de cette interface ont été comparés avec une série de résultats provenant de chez Teck Cominco. Il a été montré, dans la plupart des cas, que la distribution des éléments Pb,

Cu, S et As dans la matte et le plomb provenant des simulations à des températures de 370°C et 720°C est en accord avec les données expérimentales.

De plus, la présence d'arsenic dans le CDF est essentielle pour obtenir une concentration minimale de Cu dans le plomb. Cependant, il a été démontré qu'à basse température, une petite variation de la composition du plomb d'oeuvre modifie les propriétés thermodynamiques du CDF de façon drastique, ce qui peut entraîner la formation de Cu_3As , composé non désiré dans le procédé. Par l'addition de soufre à un ratio massique constant Cu/S de 2.77/1, les résultats obtenus ont démontré qu'il est possible d'éviter la formation de Cu_3As à 370°C.

ABSTRACT

Teck Cominco Limited is one of the principal mining and lead refining companies in North America. Lead, which is relatively inexpensive, is the heaviest and softest of the common metals. It is corrosion resistant, ductile, highly malleable and used in batteries, paint, flux, glass, piping, filler and explosives.

Lead extraction is mainly a pyrometallurgical process that consists of two stages: reduction/fusion and refining. The last stage involves the removal of impurities which are undesirable in the industrial use of lead. The continuous dressing furnace (CDF) is the first stage of refining. The bullion, in the CDF contains a large amount of copper, sulphur, oxygen, arsenic, etc. In order to eliminate these impurities, in particular the copper, the bullion is cooled to temperatures just above its freezing point (370°C) and most of the impurities form a dross layer (matte) that floats on the surface of the bullion. This dross can then be withdrawn from the process.

Since the present use of the CDF at Teck Cominco is perceived as a problematic unit operation, an experimental thermodynamic simulation model of the process and a mass balance was designed and created. With the assistance of the two software packages, FactSage and METSIM, an interface was developed that allowed METSIM to explore various process operating conditions and access simultaneously FactSage

in order to calculate thermodynamic stable phases for the various regions of the CDF.

In addition, a serie of sampling was made in order to study the principal parameters:

- Temperature of the bullion (with thermocouples).
- Chemical analysis for the distribution of the principal elements, Pb, Cu, S and As, between the two phases, matte and bullion present in the CDF at Teck Cominco.

Using the interface, METSIM was able to call the Equilib module in FactSage for each unit operation calculation in the METSIM model of the CDF. Equilib is a module which allows, with a free Gibbs energy minimisation algorithm, to calculate thermodynamic equilibriums. Two types of equilibrium calculations were performed; fixed product temperature and fixed product enthalpy. The results of the calculation were compared with a series of experimental industrial samples obtained from Teck Cominco. It was shown that in the most cases, the behavior and the distribution of the elements Pb, Cu, S and As between the matte and bullion phases at temperatures of 370°C and 720°C were well represented by the simulation model.

It is well known that the presence of As in the CDF is essential in order to minimize the Cu concentration in the bullion. However, the results of the simulation showed that at low temperatures, a small variation of the bullion composition can lead to the undesirable formation of Cu_3As . By the adding sulphur in a constant weight ratio of

about $\text{Cu/S} = 2.77/1$, the results showed that it was possible to avoid the formation of Cu_3As at 370°C . The results also indicated that the lowest concentration of copper in the bullion is also reached around that ratio.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	IV
REMERCIEMENTS.....	V
RÉSUMÉ.....	VI
ABSTRACT	IX
TABLE DES MATIÈRES	XII
LISTE DES ANNEXES	XV
LISTE DES FIGURES.....	XVI
LISTE DES TABLEAUX	XVIII
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS.....	XX
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION.....	1
1.1 INDUSTRIE DU PLOMB.....	1
1.2 PROBLÉMATIQUE.....	6
1.3 OBJECTIFS	7
CHAPITRE 2 : PROCÉDÉ INDUSTRIEL	9
2.1 L'ÉLABORATION DU PLOMB.....	9
2.1.1 <i>Préparation et alimentation du haut fourneau KIVCET</i>	11
2.1.2 <i>Réduction et fusion</i>	12

2.1.3	<i>Affinage du plomb</i>	16
2.2	FOURNEAU À DÉCUIVRAGE CONTINU (CDF).....	20
2.2.1	<i>Description du CDF chez Teck Cominco</i>	20
2.2.2	<i>Dimension du CDF chez Teck Cominco</i>	23
2.2.3	<i>Conditions opératoires générales du CDF</i>	25
2.3	CAMPAGNE D'ÉCHANTILLONNAGE	28
2.3.1	<i>Échantillonnage par disque</i>	29
2.3.2	<i>Échantillonnage par tuyau</i>	32
2.3.3	<i>Échantillonnage à l'intérieur du fourneau</i>	35
2.3.4	<i>Analyse des résultats</i>	35
CHAPITRE 3 : MODÉLISATION DU CDF		36
3.1	LOGICIEL METSIM	36
3.2	COMPOSANTS	38
3.3	OPÉRATION UNITAIRE.....	39
3.3.1	<i>FEM</i>	40
3.3.2	<i>MLX</i>	42
3.3.3	<i>SPP</i>	43
3.3.4	<i>TNK</i>	43
3.4	DESCRIPTION DU PROCÉDÉ	43
3.5	FONCTION DE VALEUR.....	58
3.6	CONTRÔLEUR	59

CHAPITRE 4 : SIMULATION DES PROPRIÉTÉS THERMOCHIMIQUES 62

4.1	REVUE DE LITTÉRATURE.....	62
4.1.1	<i>Les mattes</i>	63
4.1.2	<i>Arsenic</i>	71
4.2	FACTSAGE.....	75
4.2.1	<i>Discussion des bases de données</i>	78

CHAPITRE 5 : INTERFACE 82

5.1	STRATÉGIE DE L'INTERFACE.....	83
5.1.1	<i>Option 1</i>	83
5.1.2	<i>Option 2</i>	84
5.1.3	<i>Option 3</i>	84
5.1.4	<i>Option 4</i>	85
5.2	ÉTAPE 1 : ÉLABORATION DU MODÈLE.....	85
5.3	ÉTAPE 2 : FICHIER EQUILIB	89
5.4	ÉTAPE 3 : FICHIER EXCEL.....	91
5.5	ÉTAPE 4 : MACRO.....	96

CHAPITRE 6 : RÉSULTATS ET DISCUSSION 98

CHAPITRE 7 : CONCLUSION.....111

RÉFÉRENCES 117

ANNEXES.....122

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1 : SCHÉMA DES OPÉRATIONS DE PLOMB CHEZ TECK COMINCO.	123
ANNEXE 2 : RÉSULTATS DE LA CAMPAGNE D'ÉCHANTILLONNAGE.	124
ANNEXE 3 : ÉVALUATION DU DÉBIT MASSIQUE MINIMAL DU PLOMB D'ŒUVRE DANS LES GOUTTIÈRES POUR AVOIR UN RÉGIME D'ÉCOULEMENT TURBULENT.....	131
ANNEXE 4 : CALCUL DES DÉBITS MASSIQUES DES GOUTTIÈRES DE SORTIE.	133
ANNEXE 5 : DIAGRAMMES DE PHASE POUR LES BINAIRES CU-Pb, CU-S ET Pb-S.....	135
ANNEXE 6 : COMPOSITIONS CALCULÉES POUR LES EXPÉRIENCES À 720°C, 820°C ET 920°C DE MOFFAT ET WILLIS (MOFFAT ET WILLIS, 1975).....	135
ANNEXE 7 : LISTE COMPLÈTE DES COMPOSANTS DU FICHIER EQUILIB.....	141
ANNEXE 8 : RÉSULTAT DE L'INTERFACE POUR UN CALCUL ISOTHERMIQUE AUTOUR DE L'OPÉRATION UNITAIRE 2 (FEM).	144
ANNEXE 9 : VALEURS OBTENUES PAR L'INTERFACE.....	145
ANNEXE 10 : VALEURS ENREGISTRÉES PAR L'USINE POUR LA JOURNÉE DU 12 JUILLET 2005.....	148

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1.1: ÉVOLUTION DES RESSOURCES DE PLOMB AFFINÉ ET DU PRIX DU PLOMB AU LME AU COURS DES ANNÉES.	5
FIGURE 2.1 : SCHÉMA DE L'ÉLABORATION DU PLOMB.	10
FIGURE 2.2 : PRÉPARATION DES MINERAIS CHEZ TECK COMINCO.	11
FIGURE 2.3 : HAUT FOURNEAU KIVCET CHEZ TECK COMINCO.	13
FIGURE 2.4 : SCHÉMA DU CDF CHEZ TECK COMINCO.	22
FIGURE 2.5 : ARRANGEMENT DU CDF CHEZ TECK COMINCO (*AVEC PERMISSION DE TECK COMINCO).....	24
FIGURE 2.6 : COUPE DU DIAGRAMME DE PHASE DU SYSTÈME TERNAIRE Pb-Cu-S.*.....	25
FIGURE 2.7 : MOULE DE REFROIDISSEMENT DE L'ÉCHANTILLON.	29
FIGURE 3.1 : FENÊTRE DES PARAMÈTRES DE L'OPÉRATION UNITAIRE FEM.....	41
FIGURE 3.2 : SCHÉMA DES DIFFÉRENTES ZONES COMPOSANT LE CDF.....	45
FIGURE 3.3 : DIAGRAMME D'ÉCOULEMENT DU CDF DANS METSIM.	47
FIGURE 3.4 : RÉSULTATS D'UN CALCUL D'ÉQUILIBRE AVEC L'OPÉRATION UNITAIRE FEM DE METSIM.	50
FIGURE 3.5 : RÉSULTATS D'UN CALCUL D'ÉQUILIBRE AVEC LE MODULE EQUILIB.....	51
FIGURE 3.6 : FENÊTRE DES PARAMÈTRES DU CONTRÔLEUR.	60
FIGURE 4.1 : COUPE ISOTHERME À 1200°C DU SYSTÈME CU-Pb-S (AZUMA ET AL., 1970; GUERTLER ET LANDAU, 1934).	67

FIGURE 4.2 : DISTRIBUTION DU CUIVRE ENTRE LA MATTE ET LA PHASE MÉTALLIQUE (DAVEY, 1963 ; MOFFAT ET WILLIS, 1975).....	68
FIGURE 4.3: PARTIE RICHE EN PLOMB DU SYSTÈME TERNAIRE Pb-Cu-S (MOFFAT ET WILLIS, 1975).	70
FIGURE 4.4 : PARTIE RICHE EN PLOMB DU SYSTÈME Pb-Cu-As (DAVEY, 1979).....	73
FIGURE 4.5 : EFFET DE L'ARSENIC SUR LA PARTIE RICHE EN PLOMB DU DIAGRAMME DE PHASE TERNAIRE Pb-Cu-S (MOFFAT ET WILLIS, 1975).....	75
FIGURE 4.6 : COUPE ISOTHERME CALCULÉE À 900°C AVEC LES FRACTIONS MOLAIRES LIMITES DE Pb, Cu ET S DANS LA MATTE DU CDF POUR L'ANNÉE 2005.....	77
FIGURE 4.7 : DISTRIBUTION DES ÉLÉMENTS Pb, Cu ET S ENTRE LA MATTE ET LA SOLUTION DE PLOMB À 720°C.	79
FIGURE 4.8 : COMPARAISON DES VALEURS MESURÉES (DAVEY, 1963 ; MOFFAT ET WILLIS, 1975)	80
FIGURE 5.1 : FENÊTRE DES PARAMÈTRES POUR UN CONTRÔLEUR.....	87
FIGURE 5.2 : VARIABLE SORTANTE « OMETS » DANS EXCEL.	91
FIGURE 5.3 : VARIABLE ENTRANTE « XFACT » DANS EXCEL.	92
FIGURE 5.4 : VALEURS DE L'ÉCOULEMENT ENTRANT L'OPÉRATION UNITAIRE 2 DU MODÈLE.....	95
FIGURE 6.1 : FENÊTRE DES PRODUITS SOLIDES DU CDF À 370°C.	101
FIGURE 6.2 : SOLUBILITÉ DU PLOMB ET DU CUIVRE DANS LE SYSTÈME Pb-Cu-S.....	107
FIGURE 6.3 : SOLUBILITÉ DU CUIVRE ET DU SOUFRE DANS LE PLOMB (DAVEY, 1963).	108

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1.1: PRODUCTION DE PLOMB AU CANADA POUR LES ANNÉES 2004 ET 2005 (RESSOURCES NATURELLES CANADA).....	2
TABLEAU 1.2: PRODUCTION ET VENTE DE L'USINE DE TRAIL (TECK COMINCO2).....	4
TABLEAU 2.1 : COMPOSITION TYPIQUE D'UNE ALIMENTATION KIVCET (% MASSIQUE) (BABCOCK, 1998).	13
TABLEAU 2.2 : COMPOSITION DU PLOMB D'ŒUVRE DANS LE « BUTTON MELTER ».....	31
TABLEAU 2.3 : COMPOSITION DU PLOMB D'ŒUVRE DANS LA COULÉE DE PLOMB PROVENANT DU HAUT FOURNEAU KIVCET.	31
TABLEAU 2.4 : COMPOSITION DU PLOMB D'ŒUVRE DANS LA CUVE DE CIRCULATION...	31
TABLEAU 2.5 : COMPOSITION DU PLOMB D'ŒUVRE DANS LA CUVE DE RETOUR.....	31
TABLEAU 2.6 : COMPOSITION DU PLOMB D'ŒUVRE DANS LA CUVE DE REFOULEMENT.	34
TABLEAU 2.7 : COMPOSITION DU PLOMB D'ŒUVRE DANS LA CUVE DE CIRCULATION...	34
TABLEAU 2.8 : COMPOSITION DU PLOMB D'ŒUVRE DANS LA CUVE DE RETOUR.....	34
TABLEAU 3.1 : PHASES PRÉSENTES DANS LE LOGICIEL METSIM.....	38
TABLEAU 3.2 : COMPOSITION DU PLOMB D'ŒUVRE PROVENANT DU HAUT FOURNEAU KIVCET.	49
TABLEAU 3.3 : COMPARAISON DES RÉSULTATS OBTENUS PAR FACTSAGE ET METSIM POUR UN CALCUL À 900°C	52
TABLEAU 4.1 : RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES DE MOFFAT ET WILLIS (MOFFAT ET WILLIS, 1975).	66

TABLEAU 5.1 : VARIABLES DDE POUR LA MODÉLISATION DU CDF.....	88
TABLEAU 5.2 : LISTE DES VARIABLES UTILISÉES PAR LA MACRO.....	93
TABLEAU 6.1 : COMPARAISON DES VALEURS OBTENUES PAR L'INTERFACE AVEC LES VALEURS MESURÉES LORS DE LA CAMPAGNE D'ÉCHANTILLONNAGE POUR LA CUVE DE REFOULEMENT.	103
TABLEAU 6.2 : COMPARAISON DES VALEURS OBTENUES PAR L'INTERFACE AVEC LES VALEURS MESURÉES LORS DE LA CAMPAGNE D'ÉCHANTILLONNAGE POUR LA CUVE DE CIRCULATION.	103
TABLEAU 6.3 : COMPARAISON DES VALEURS OBTENUES PAR L'INTERFACE AVEC LES VALEURS MESURÉES LORS DE LA CAMPAGNE D'ÉCHANTILLONNAGE POUR LA CUVE DE RETOUR.....	104
TABLEAU 6.4 : COMPARAISON DES VALEURS OBTENUES PAR L'INTERFACE AVEC LES VALEURS MESURÉES LORS DE LA CAMPAGNE D'ÉCHANTILLONNAGE POUR LE « BUTTON MELTER ».....	104
TABLEAU 6.5 : COMPARAISON DES VALEURS OBTENUES PAR L'INTERFACE AVEC LES VALEURS MESURÉES LORS DE LA CAMPAGNE D'ÉCHANTILLONNAGE POUR LA MATTE.	109

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

Propriété thermodynamique :

G_m^ϕ	Énergie de Gibbs pour la solution ϕ
$G_m^{\phi,ref}$	Terme de référence de l'énergie de Gibbs de la solution ϕ
$G_m^{\phi,id}$	Terme idéal de l'énergie de Gibbs de la solution ϕ
$G_m^{\phi,ex}$	Terme en excès de l'énergie de Gibbs de la solution ϕ
n_i^ϕ	Nombre de moles de l'espace i pour la solution ϕ
p	Pression
T	Température
$\mu^{o,\phi}$	Potentiel chimique de référence de la solution ϕ

Autres :

Atm	Atmosphère (pression)
°C	Degré Celsius (température)
g	Gramme (masse)
K	Degré Kelvin (température)
%	Pour cent
kg	Kilogramme (masse)
t	Tonne (masse)
wt. %	Pourcentage massique
q	Débit volumique (m ³ /s)

L	Longueur de crête (m)
h_0	Hauteur de crête (m)
g	Accélération gravitationnelle (m/s^2)
ϕ	Angle extérieur de crête
Pa	Pascal
$Q_{mas\min}$	Débit minimal massique (tonnes/hr)
Re	Nombre de Reynolds
P	Périmètre mouillé (m)
μ	Viscosité
cp	Centipoise
s	Seconde (temps)

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION

1.1 Industrie du plomb

En raison de la composition des minerais et de leurs propriétés chimiques semblables, le plomb et le zinc sont souvent des coproduits d'extraction. Ces deux métaux figurent parmi les métaux non ferreux les plus utilisés par l'homme, d'où leur importance industrielle (International lead and zinc study group). Le zinc, grâce à son efficacité contre la corrosion, est principalement utilisé pour la galvanisation (47 % de la consommation) et la production d'alliages de zinc, parmi lesquelles on retrouve notamment le bronze et le laiton (33 % de la consommation). Le plomb, qu'en a lui, est principalement utilisé pour produire des accumulateurs plomb-acide (71 % de la consommation). Les autres principales applications du plomb étant les suivantes :

- Revêtement des toitures (grande résistance à la corrosion)
- Utilisation dans les téléviseurs, les appareils à rayon X et les réacteurs nucléaires (protection efficace contre les rayonnements nocifs)
- Utilisation dans la production des munitions pour arme à feu (6 % de la consommation).

Notons cependant que l'emploi du plomb en dispersion dans l'essence, les canalisations d'eau potable et les peintures de bâtiment a été ou est progressivement supprimé au Canada et dans certains pays en raison de son effet nuisible sur la santé.

Le Canada est un important producteur et fournisseur mondial de plomb affiné, se classant au sixième rang après les États-Unis, la Chine, l'Allemagne, le Royaume-Uni et le Japon (Ressources naturelles Canada). Le Tableau 1.1 présente la production de plomb au Canada pour les années 2004 et 2005. Notons tout de même que le recyclage du plomb, provenant surtout d'accumulateurs d'automobiles mises à la ferraille, constitue une importante source de plomb affiné au Canada, représentant près de 50 % de la production totale du plomb affiné. Au niveau des exportations du plomb canadien affiné, les États-Unis sont les principaux importateurs avec 90 % des exportations canadiennes.

Tableau 1.1: Production de plomb au Canada pour les années 2004 et 2005 (Ressources naturelles Canada).

Production (tonnes)	2004	2005
Production minière ¹	76 730	79 252
Production de première fusion ²	72 773	72 752
Production affinée (primaire) ³	131 717	109 795
Production de seconde fusion	109 453	120 139

¹ : Teneur en métal des concentrés produits.

² : Métal récupérable contenu dans les concentrés livrés.

³ : Plomb affiné plus la teneur en plomb antimonie produit à partir de minerais canadiens et étrangers.

Teck Cominco Limited est une des principales sociétés d'exploitation minière et d'affinage de métaux communs en Amérique du Nord (Ressources naturelles Canada). Cette société canadienne, basée en Colombie-Britannique est leader mondial dans la production de charbon et de zinc et est en train de devenir un producteur majeur de cuivre et d'or. De plus, grâce aux sous-produits des mines de zinc, Teck Cominco est le plus grand producteur mondial d'indium et de germanium. Outre ces principales productions, Teck Cominco produit aussi du plomb affiné (Teck Cominco).

En ce qui concerne l'exploitation et l'affinage du plomb, Teck Cominco dispose principalement de l'exploitation de zinc et plomb de Red Dog (Alaska, USA) qui est la plus grande mine de zinc au monde et de l'usine de fusion et d'affinage de zinc et plomb de Trail (Colombie-Britannique, Canada).

L'usine de fusion et d'affinage de Trail est une des plus grandes usines du genre au monde avec une capacité de production de 295,000 tonnes/an de zinc et de 100,000 tonnes/an de plomb (Teck Cominco). En raison de la limitation des exploitations de plomb de Teck Cominco, les concentrés de plomb traités dans l'usine de Trail sont en partie achetés à des mines situées aux États-Unis et en Amérique du Sud. Un schéma des opérations du plomb chez Teck Cominco est présenté en Annexe 1.

Le Tableau 1.2 présente la production de l'usine de fusion de Trail. On observe avec ce tableau et en se référant au Tableau 1, que l'usine d'affinage de Trail a produit 84 300 tonnes sur les 131 717 tonnes de plomb affiné au Canada en 2004. D'où l'importance de cette usine de Trail pour la production de plomb affiné canadien.

Tableau 1.2: Production et vente de l'usine de Trail (Teck Cominco2).

	2002	2003	2004
Production de zinc affiné (tonnes)	269 000	283 100	296 000
Production de plomb affiné (tonnes)	80 700	87 800	84 300
Vente de zinc (tonnes)	275 300	288 400	295 500
Vente de plomb (tonnes)	78 400	83 700	82 100
Production d'argent (kg)	501 786	518 796	558 485
Production d'indium (kg)	30 600	36 100	41 800

La Figure 1.1 présente l'évolution des ressources de production mondiale de plomb affiné en fonction de la date ainsi que l'évolution du prix du plomb au LME (London Metals Exchange) qui est la bourse internationale des métaux de Londres. Nous constatons sur cette figure que, depuis mi-2003, les ressources de production mondiale de plomb affiné diminuent, ce qui engendre une augmentation du prix du plomb. D'où l'intérêt d'optimiser le procédé des usines d'affinage du plomb comme celle de Teck Cominco Trail.

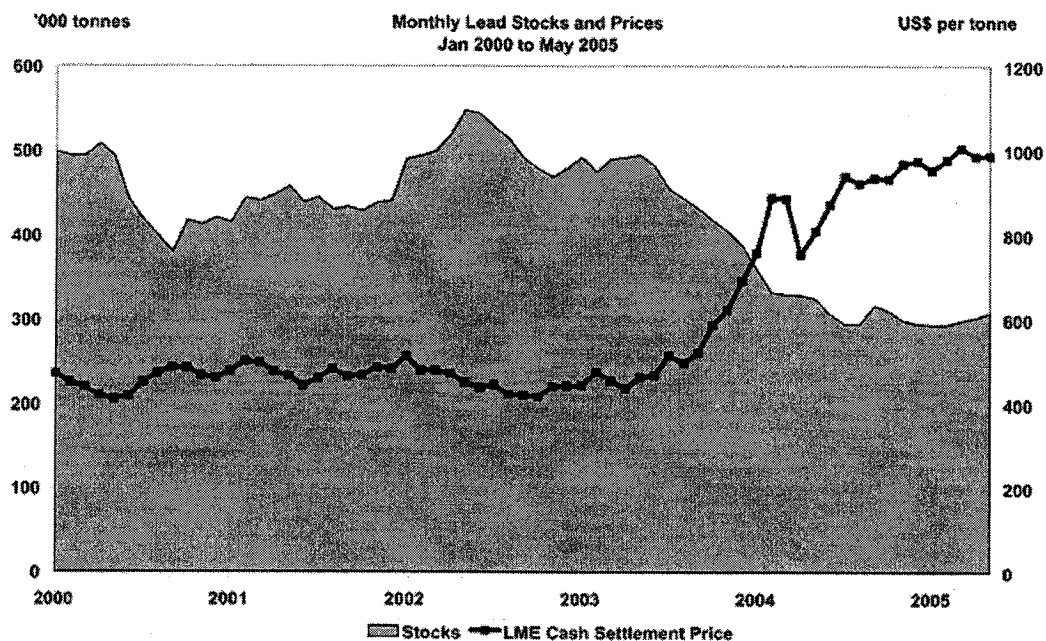


Figure 1.1: Évolution des ressources de plomb affiné et du prix du plomb au LME au cours des années.

Le minerai de plomb envoyé dans les usines métallurgiques de fonderie telles que celle de Trail, est un minerai qui a été concentré par gravimétrie et flottation. Dans la fonderie, le minerai est introduit, avec du coke, de l'oxygène et des résidus dans un four KIVCET. Le soufre est éliminé sous forme de dioxyde gazeux SO_2 , transformé et valorisé en acide sulfurique. La réaction de l'oxygène de l'air avec le coke donne du monoxyde de carbone CO , qui réduit l'oxyde de plomb. Ainsi, à la base du four KIVCET s'écoule d'une part le plomb liquide, et d'autre part une scorie.

Le plomb liquide recueilli à ce stade est appelé plomb d'œuvre; il contient un certain nombre d'impuretés (cuivre, argent, bismuth, antimoine, arsenic, ...) qu'il faut

éliminer. Cet affinage du plomb, encore liquide, se fait dans des cuves appelées fourneaux à décuivrage continu (CDF), par refroidissement et ajout de divers réactifs (soufre, oxygène, etc.). Dans ce fourneau, il se forme une écume appelée matte qui flotte et se solidifie parfois au-dessus du plomb affiné. La matte est alors piquée, puis séparée du plomb affiné afin d'être traitée pour y récupérer les minerais de grande valeur.

Le plomb affiné, aussi appelé plomb doux, est coulé et solidifié avant d'être envoyé dans les autres procédés d'affinage. Une fois le plomb complètement affiné, il est coulé et refroidi à nouveau dans des lingotières avant d'être expédié chez le consommateur ou dans des entrepôts de stockage. Avant la coulée finale, des éléments peuvent être ajoutés au plomb en proportions bien définies pour élaborer des alliages (antimoine).

Le CDF présent dans les usines de fusion du plomb est un élément de procédé très peu répandu dans l'industrie de la pyrométallurgie (2 ou 3 dans le monde entier).

1.2 Problématique

Présentement, le CDF utilisé à l'usine Teck Cominco de Trail pour affiner le plomb est perçu comme une opération unitaire problématique pouvant engendrer de temps

en temps un travail surchargé des opérateurs ainsi que l'interruption courante des opérations. En effet, aucune optimisation et modélisation n'a encore été effectuée afin de comprendre le comportement des éléments mineurs au procédé tel que le cadmium, l'arsenic, l'étain, l'indium et le soufre. On estime donc que le manque de connaissances approfondies dans ce domaine de la pyrométallurgie peut être responsable de l'empêchement à l'amélioration et du changement de composition du plomb affiné par des métaux mineurs comme le cuivre, le cadmium et l'arsenic.

Bien que la majorité des réactions ayant lieu dans le CDF soient connues, il n'y a eu, encore aujourd'hui, aucune tentative concluante permettant de les organiser en un modèle thermodynamique logique et cohérent. Il a donc été très difficile, jusqu'à maintenant, de proposer une optimisation du comportement du CDF.

1.3 Objectifs

Le présent travail, qui fait partie de la stratégie de recherche sur l'optimisation du procédé d'affinage du plomb, vise à améliorer les connaissances dans le domaine de la thermodynamique du CDF. L'objectif principal du projet proposé consiste à développer un nouveau modèle de simulation du CDF en utilisant un logiciel de simulation de procédé métallurgique et un logiciel de calculs thermochimiques. Le

modèle de simulation devra être aussi thermodynamiquement cohérent et complet que possible afin d'être en accord avec le procédé déjà intégré à Teck Cominco Trail.

Nous proposons donc d'utiliser pour cette recherche les logiciels FactSage (Bale et al., 2002) et METSIM (Bartlett). De plus, nous développerons une interface entre ces deux logiciels pour mieux comprendre et reproduire le comportement complexe du CDF. Afin de mener à bien ce projet, une collaboration conjointe entre le Centre de Recherche en Calculs Thermochimiques (CRCT, École Polytechnique de Montréal) et la compagnie Teck Cominco Trail a été mise en place.

En conclusion, les objectifs spécifiques de ce projet sont :

- développer un modèle thermodynamique de simulation du procédé du CDF pour l'affinage du plomb utilisé par la compagnie Teck Cominco Trail.
- étudier la distribution des éléments Pb, Cu, S et As dans la matte et du plomb liquide.
- Construire, avec l'aide des collaborateurs Christopher Bale (CRCT-FactSage) et John Bartlett (METSIM), une interface permettant à METSIM d'explorer différentes conditions d'opérations de procédé et d'accéder simultanément à FactSage pour effectuer des calculs thermodynamiques.

CHAPITRE 2 : PROCÉDÉ INDUSTRIEL

2.1 L'élaboration du plomb

Le plomb a toujours été l'un des produits le plus valables aux yeux de l'homme puisqu'il est un matériau unique et important pour les industries de procédés chimiques en raison de sa résistance élevée à la corrosion. Se trouvant naturellement dans l'environnement, ce métal est extrait et traité dans environ 60 pays. Au fil des années, l'utilisation continue du plomb a grandement augmenté, passant de 4 millions de tonnes par an dans les années 60 à 6 millions de tonnes par an dans les années 90.

La fabrication du plomb primaire est un procédé pyrométallurgique (90 % de la production mondiale) qui se divise dans la plupart des cas en trois étapes : le grillage/l'agglomération, la réduction/fusion et l'affinage. Un schéma général de l'élaboration du plomb est montré à la Figure 2.1 (Davey, 1979). Cependant, dans certains procédés plus récents, comme le procédé de Trail où le haut fourneau KIVCET est utilisé, la fabrication du plomb primaire ne comprend pas la première étape. Cette particularité s'applique aussi dans les industries qui utilisent un haut fourneau QSL (Queneau-Schurmann-Lurgi).

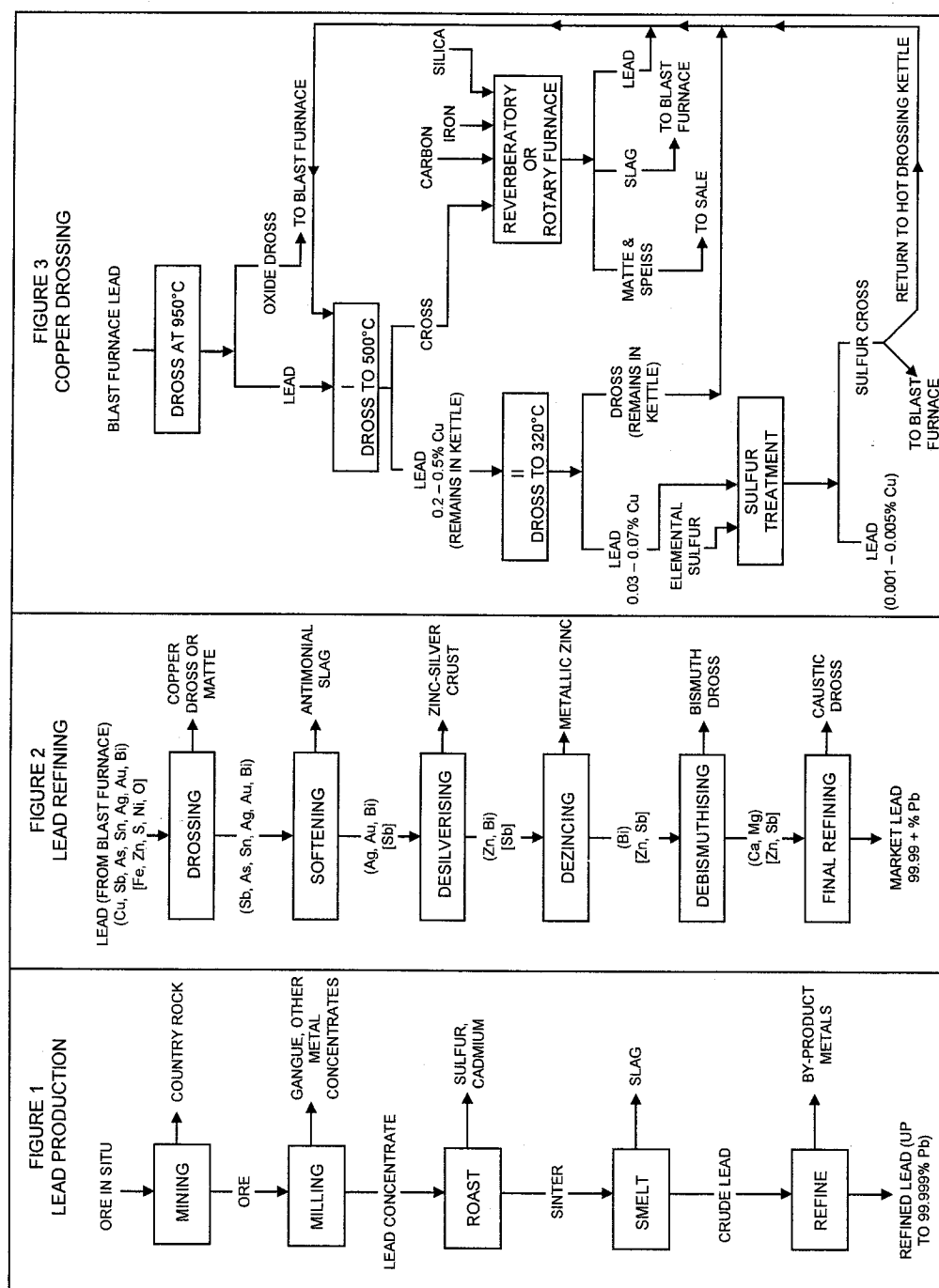


Figure 2.1 : Schéma de l'élaboration du plomb.

2.1.1 Préparation et alimentation du haut fourneau KIVCET

Après le prélèvement et la pesée, les concentrés de plomb provenant de la mine Red Dog en Alaska, sont déchargés dans le bâtiment d'alimentation qui se compose de douze silos d'une capacité de 90 tonnes chacune, chaque cuve ayant une composition différente de fondants, de silices, de poussières et de charbon (voir Figure 2.2). Selon un calcul de charge, ces matériaux sont retirés de chaque cuve à un débit réglé et déposé sur un convoyeur de transfert. Ce mélange d'alimentation est envoyé dans un séchoir avant d'être transporté à la cuve d'alimentation du four. De cette cuve, le mélange d'alimentation, broyé à une grosseur inférieure à un millimètre, est envoyé avec du charbon sont introduits dans le four comportant quatre brûleurs.

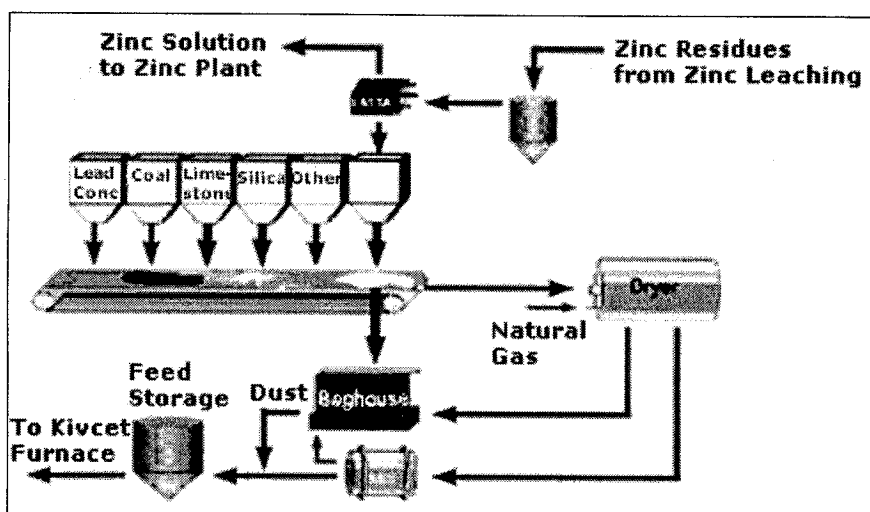


Figure 2.2 : Préparation des minerais chez Teck Cominco.

2.1.2 Réduction et fusion

La fusion est le processus par lequel le plomb d'œuvre est produit à partir du concentré de plomb. En métallurgie, les procédés de réduction représentent un groupe de réactions essentielles pour l'obtention du métal. Ceci est le cas pour les oxydes naturels des métaux (Fe, Mn, Cr, Sn) ou pour les oxydes préalablement préparés par le grillage des sulfures (Pb, Zn). La majorité des oxydes métalliques sont stables à une faible fugacité en oxygène et ils sont donc très difficiles à décomposer uniquement par voie thermique. Cette étape permet donc de réduire l'oxyde de plomb à l'état de métal et de scorifier les éléments qui doivent être séparés du métal en utilisant des agents réducteurs (CO, C et certains métaux tels que Al, Mg et Si).

Le haut fourneau KIVCET (voir Figure 2.3), utilisé chez Teck Cominco se présente sous la forme d'une colonne verticale. Les parois de cette colonne sont entourées d'enveloppes de cuivre refroidies à l'eau, alors que le fond du four est un creuset réfractaire.

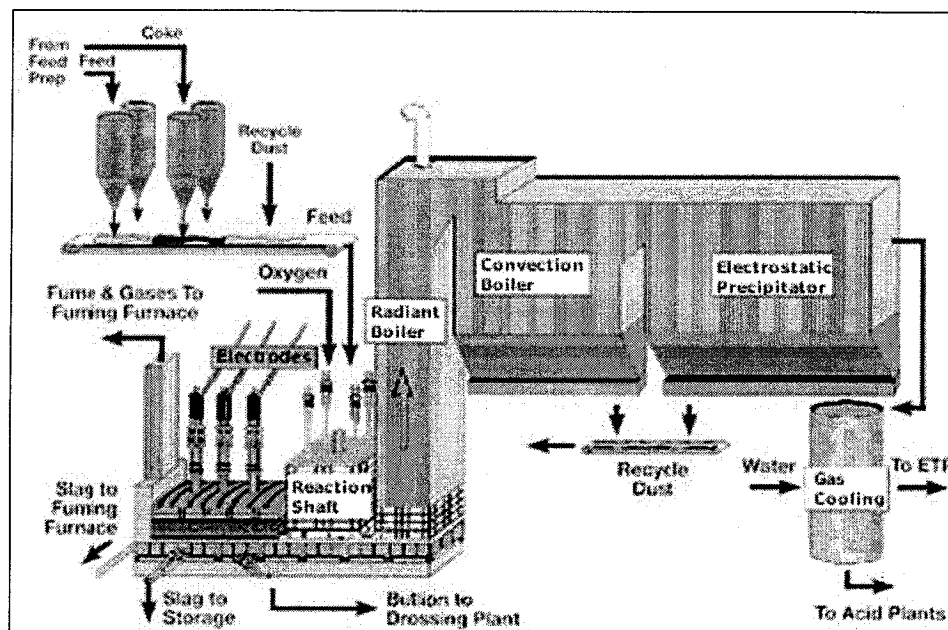


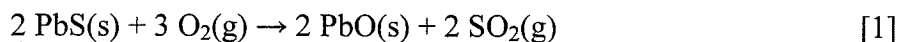
Figure 2.3 : Haut fourneau KIVCET chez Teck Cominco.

Dans la fonderie de Trail, le minerai est alimenté avec le charbon, les fondants et les résidus par les brûleurs au-dessus du haut fourneau. La composition typique de la préparation servant d'alimentation au haut fourneau est représentée dans le Tableau 2.1.

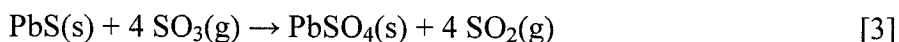
Tableau 2.1 : Composition typique d'une alimentation KIVCET (% massique) (Babcock, 1998).

Composant	Zn	Pb	Fe	CaO	SiO ₂	Cu	Bi	Sb	S
Minerais calcinés	15.60	19.20	17.90	0.28	5.35	0.52	0.02	0.18	7.78
Charbon	0.16	0.06	0.20	0.58	6.10	-	-	-	0.31
Silice	0.10	0.11	2.50	0.43	84.50	0.01	0.01	0.05	0.20
Chaux	-	-	0.29	53.10	2.60	-	-	-	0.10
Concentré 1	8.20	64.20	6.55	0.14	0.67	0.07	0.02	0.50	18.60
Concentré 2	14.30	38.60	10.30	0.59	1.80	2.40	0.01	0.74	25.40
Mix 1	1.60	54.00	1.80	1.20	9.10	0.40	0.19	1.10	6.30
Mix 2	8.70	5.10	4.20	3.10	38.00	0.60	1.40	6.60	3.50
TOTAL	9.29	22.70	10.10	5.28	8.77	0.34	0.05	0.37	7.50

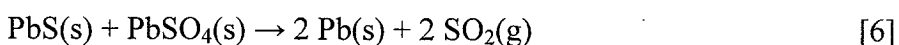
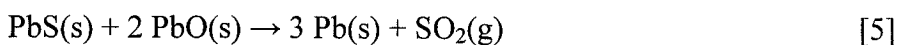
Le soufre contenu dans le concentré brûle presque instantanément. La principale réaction est :



mais beaucoup d'autres réactions peuvent intervenir, telles que :

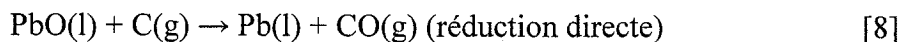
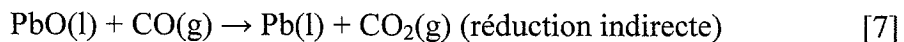


et aussi :



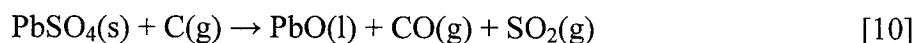
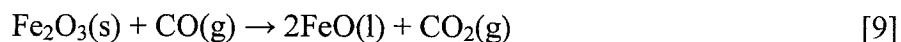
ces deux dernières réactions produisant du plomb métal.

Dans le contrôleur de coke (« coke checker »), l'oxyde de carbone fourni par le coke réagit alors avec les oxydes de plomb, zinc et fer provenant du minerai aggloméré pour produire du plomb métallique jusqu'à une température de 1100°C. Les principales réactions sont :



Après être passé dans la fournaise électrique, le plomb métallique se sépare de la scorie et coule hors du four. La scorie est un mélange d'oxydes de fer, de silicium, de calcium et de zinc qui est beaucoup moins dense que le plomb d'œuvre. La scorie est

produite à partir des oxydes fondus présents dans l'alimentation et des oxydes de la fonderie. Voici quelques-unes des réactions de formation d'oxydes :



Le plomb d'oeuvre avec 90-96 % de Pb représente le produit principal de la fusion réductrice. À cause des impuretés (Cu, As, Sb, Sn, Ag, petite quantité de Fe et également Bi), le plomb d'oeuvre doit être affiné dans un autre procédé. Les scories, quant à elles, sont acheminées au fourneau à scories.

Le gaz à 1200°C sortant du haut fourneau KIVCET est refroidi jusqu'à 700°C dans une chaudière à rayonnement et une chaudière à convection avant de passer à une étape d'épuration. Le volume final de dioxyde de soufre nettoyé est envoyé directement aux usines d'acide sulfurique des opérations de zinc. La réduction substantielle des émissions de la poussière est donc atteinte avec ce type de fourneau. Le volume de gaz généré par la fournaise KIVCET est d'environ 22 000 Nm³/h.

2.1.3 Affinage du plomb

Les divers procédés d'extraction à partir des minerais bruts donnent un produit plus ou moins riche, dont la teneur en métal pur varie de 90 à 99 % environ et qui, presque toujours, subit un affinage ultérieur. Selon la nature du concentré, le plomb d'oeuvre sortant du haut fourneau KIVCET contient une gamme particulièrement large d'impuretés telle que le fer, le cuivre, le nickel, le cobalt, le zinc, l'arsenic, l'antimoine, l'étain, le bismuth, le sélénium, l'argent, et l'or, ainsi que le soufre et l'oxygène.

Par conséquent, le principal but de l'affinage est d'enlever les impuretés qui nuisent à l'emploi industriel du plomb. L'excellente capacité du plomb à dissoudre d'autres éléments a pour conséquence de complexifier son affinage. Quel que soit le stade de la fabrication, les impuretés à éliminer peuvent être à l'état solide, liquide ou gazeux.

2.1.3.1 Décuivrage

À sa sortie du haut fourneau, le plomb d'oeuvre doit invariablement être décuivré dans le CDF. Cette première étape de l'affinage consiste, avec la présence d'addition de soufre, à refroidir le plomb jusqu'à une température près de 50°C au-dessus de son

point de congélation. Lorsque la température diminue, les métaux qui ont été dissous aux températures du haut fourneau commencent à précipiter et forment une couche d'écumes au-dessus du plomb. Cette couche d'écumes, contenant principalement du cuivre ainsi qu'une grande variété de métaux (nickel, arsenic, antimoine, et plomb), est présentée sous forme de sulfures (matte). La couche d'écumes est alors écrémée du CDF et traitée. Une description plus détaillée de l'opération sera fournie au prochain chapitre.

2.1.3.2 Élimination de Sn, As et Sb

L'étape suivant le décuivrage consiste à éliminer l'étain, l'arsenic et l'antimoine toujours présent dans le plomb. Pour ce faire, on peut utiliser deux méthodes disponibles dans les procédés pyrométallurgiques : l'oxydation par l'air ou l'oxygène et l'oxydation en milieu basique (procédé Harris). Ces deux méthodes reposent sur le principe que l'affinité de ces impuretés pour l'oxygène est plus élevée que celle du plomb.

L'oxydation par l'air s'effectue dans un four à réverbération opérant à 500°C dans lequel le plomb d'œuvre est fondu et agité avec un jet d'air sous pression afin d'éliminer majoritairement l'étain, et à 700-800°C afin d'éliminer l'arsenic et

l'antimoine. Cette étape cause l'oxydation préférentielle des impuretés qui sont alors enlevées avec le reste des scories (Davey, 1963).

Par ailleurs, le procédé d'oxydation en milieu basique (procédé Harris) utilise un flux d'hydroxyde de sodium et de nitrate de sodium ou tout autre agent d'oxydation approprié. Ce procédé est basé sur la nature acide des oxydes de As, Sb et Sn qui réagissent à chaud avec les oxydes de métaux alcalins en formant les arsénites, antimoniates et stannites (Gill, 1980).

En utilisant un agitateur rotatif, le plomb doux et le flux sont parfaitement mélangés. Après quelques heures, les impuretés forment directement des sels sans plomb sous forme d'arsénites et sont ensuite séparées du bain pour être ultérieurement traitées.

2.1.3.3 Extraction des métaux nobles

Après l'élimination de l'antimoine, l'arsenic et l'étain, le plomb contient encore de l'argent, de l'or et peut-être aussi du bismuth. L'extraction des métaux précieux par le procédé de Parkes dépend de l'affinité des métaux nobles à être plus solubles dans le zinc que dans le plomb. Le procédé Parkes est basé sur la formation des composés intermétalliques entre métaux nobles (Ag, Au) et Zn dissous. Les composés de Zn possèdent un point de fusion plus élevé et une densité plus basse que le plomb. Dans le procédé de Parkes, le plomb est fondu et mélangé au zinc à 500°C. À cette

température, il y a peu d'interaction entre le plomb et le zinc, mais les métaux précieux sont beaucoup plus solubles dans le zinc que le plomb. La température de la fonte est graduellement abaissée à une température légèrement au-dessous de 419.5°C à tel point que le zinc (contenant maintenant presque tout l'argent et l'or) commence à se solidifier pour former une crasse à la surface du plomb.

Cette crasse dense qui se forme contient la majorité de Zn, Ag et Au et également un peu de Pb (le plus souvent sous forme d'un alliage ternaire à 75 % Pb, 20 % Zn et 5 % Ag). Après l'avoir enlevé, elle est ensuite chauffée à 1000°C. Le zinc qui est volatil s'échappe alors et le plomb est éliminé partiellement. L'alliage restant, est traité par coupellation, basée sur la réaction du plomb avec de l'air soufflé à la surface de l'alliage Pb-Ag fondu.

Aujourd'hui, le dézingage sous vide est utilisé et le zinc récupéré, est de nouveau utilisé pour la désargentation (Gill, 1980 ; Chaussin et Hilly, 1968 ; Ettler, 2000).

2.1.3.4 Élimination de Bi

Bien qu'elle ne soit pas toujours présente en minerai de plomb, le bismuth est un élément très difficile à éliminer et peut être enlevé par électrolyse lorsque sa concentration excède un pourcentage massique de 1 % dans le plomb. Par ailleurs, pour une concentration plus négligeable, une méthode pyrométallurgique est utilisée.

Cette méthode consiste à éliminer le bismuth par ajouts de Ca et Mg avec lesquels il forme des composés intermétalliques séparables du plomb par écrémage. Le plomb affiné peut, de cette façon, atteindre une pureté d'au moins 99,95 %.

2.2 Fourneau à décuivrage continu (CDF)

Le plomb d'oeuvre, produit à partir de minerais concentrés dans un haut fourneau, contient généralement en solution un grand nombre d'impuretés telles que : le cuivre, le soufre, l'oxygène, l'arsenic, l'antimoine, l'étain, le bismuth, le nickel, le fer et des métaux nobles. Dès que le plomb est refroidi à des températures près de son point de congélation, certaines de ces impuretés forment une couche non soluble avec la solution métallique de plomb et qui est, par la suite, écrémée. Ce procédé est habituellement appelé « décuivrage » puisque le cuivre est le sous-produit principal de cette couche d'écumes. Le cuivre se précipite principalement sous forme de sulfures et d'éléments mineurs d'arséniures ou d'antimoniures.

2.2.1 Description du CDF chez Teck Cominco

À sa sortie du haut fourneau KIVCET, le plomb d'oeuvre est alimenté de façon discontinue au plomb déjà présent dans le fourneau à décuivrage continu (CDF).

Afin de refroidir le plomb d'œuvre jusqu'à une température près de 50°C au-dessus de son point de congélation, le plomb doit passer à travers un système de refroidissement situé entre les cuves de circulation et de retour (voir Figure 2.4). Le plomb est alors dirigé premièrement dans le pot à induction #1, puis dans le pot à induction #2. Par la suite, le plomb coule du pot à induction #2 et se dirige au CSD (« Continuous Sulphur Drossing »). Dans l'unité de refroidissement du CDF, le plomb est refroidi à des températures d'environ 400°C à l'aide de deux serpentins de refroidissement qui sont submergés alternativement. Le CDF et le CSD ont pour but d'abaisser la teneur en cuivre à une valeur d'environ 0.05 % massique et 0.003 % massique respectivement.

Le CSD comprend les composantes suivantes : la pompe d'alimentation du CSD, un pot de mélange, un pot de brassage et un pot d'écumes. Les granules de soufre sont alimentées par un débit fixe dans le pot de mélange. Le mélangeur présent dans ce pot crée un vortex (quand les agitateurs sont propres), permettant aux granules de soufre d'être ajoutées facilement et de générer un mélange optimal. À partir du pot de mélange, le plomb coule dans le pot de brassage puis dans le pot d'écumes. Finalement, le plomb contenu dans le pot d'écumes coule ensuite dans le ramollisseur puis dans le pot à induction #3. Du pot à induction #3, le plomb coule enfin dans le pot à induction #4 puis sur les « button casters ».

Il existe, en ce moment à l'usine de Teck Cominco, deux circuits complètement indépendants qui sont opérationnels. Le premier comprend le CDF et le « button melter », et le deuxième comprend le pot à induction #2, le CSD, le ramollisseur et le pot à induction #3. Un schéma du CDF est illustré à la Figure 2.4.

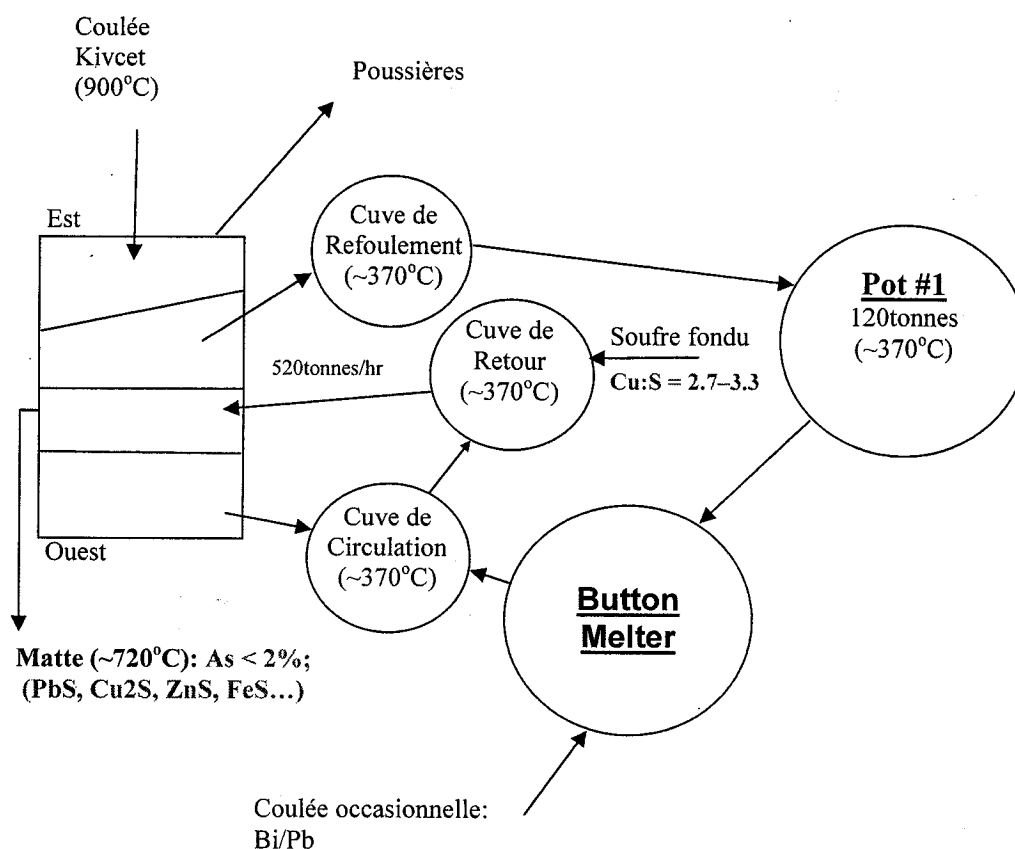


Figure 2.4 : Schéma du CDF chez Teck Cominco.

2.2.2 Dimension du CDF chez Teck Cominco

Le fourneau à réverbération a des dimensions d'environ 7.0 mètres de long, 4.0 mètres de large et 5.0 mètres de haut. Le bain de la solution de plomb, de la matte et des scories a une hauteur totale de 1.82 mètre dans ce fourneau. Un arrangement général du CDF est montré à la Figure 2.5.

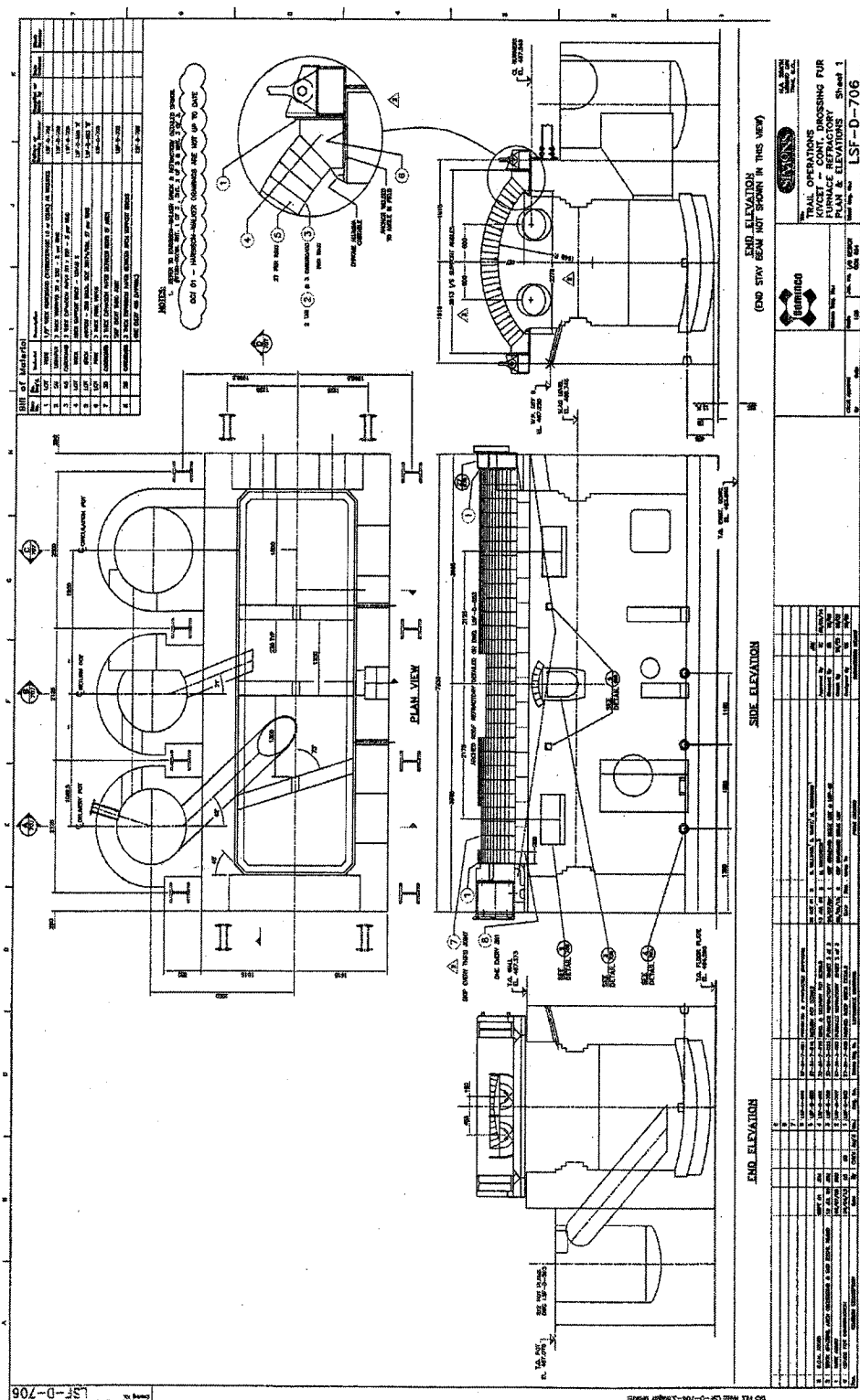


Figure 2.5 : Arrangement du CDF chez Teck Cominco (*avec permission de Teck Cominco)

2.2.3 Conditions opératoires générales du CDF

Comme nous l'avons déjà décrit plus haut, le « décuivrage » ou « écumage à chaud » se résume en un refroidissement du plomb d'œuvre de 900°C à une température d'environ 370°C avec la présence de soufre. Bien que le soufre peut être présent naturellement dans le plomb d'œuvre provenant du haut fourneau KIVCET, une certaine quantité de soufre est tout de même ajoutée lorsque le plomb d'œuvre du CDF circule continuellement à travers une cuve. Selon le diagramme de phase de Pb-Cu-S (voir Figure 2.6) de (Davey, 1963), le cuivre et une partie du plomb réagissent avec le soufre pour former du Cu_2S et du PbS .

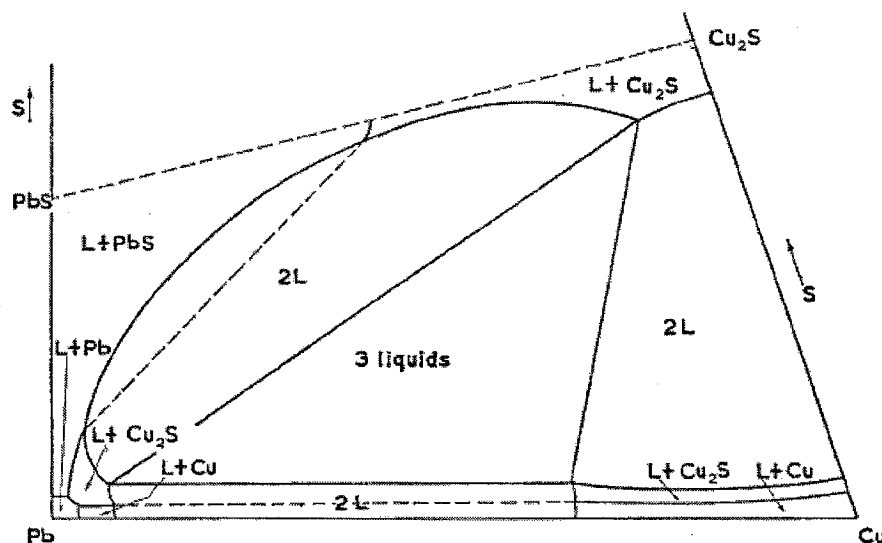
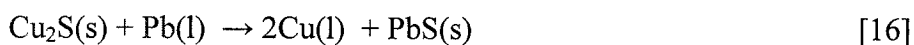
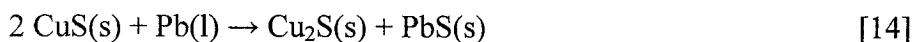


Figure 2.6 : Coupe du diagramme de phase du système ternaire Pb-Cu-S.*

*Notons que la figure n'est pas à l'échelle, mais qu'elle est seulement utilisée afin de montrer de façon détaillée, les différentes phases présentes dans le système Pb-Cu-S à basse température.

Le cuivre résultant forme une couche d'écumes flottant à la surface du plomb. Cette couche d'écumes est alors enlevée manuellement ou mécaniquement.

Quand on ajoute du soufre au plomb contenant une petite quantité de cuivre, les principaux composants de la couche d'écumes sont du Cu_2S , du CuS , du PbS , mais aussi une quantité de plomb liquide (Davey, 1980 ; Willis, 1971 ; Pollard, 1979). Les réactions principales sont alors les simplifiées par :



Les réactions 11 et 12 sont les réactions désirées (utiles) du procédé, alors que les réactions 13 à 16 sont indésirables, gaspillant soit le soufre ou diluant le cuivre dans le plomb. La couche finale d'écumes doit essentiellement contenir des cristaux de Cu_2S et de PbS ainsi qu'un entraînement de plomb métallique liquide et un peu de CuS (négligeable).

Une fois le plomb refroidi à des températures près de son point de congélation, la concentration de cuivre dans le liquide de plomb de la cuve de refoulement est entre

0.037-0.084 % massique, dépendamment des quantités de soufre, d'arsenic et d'antimoine résiduels.

La teneur relative en cuivre et plomb de la matte produite à partir du CDF dépend en grande partie du rapport massique Cu/S dans la phase de plomb liquide. Certains auteurs affirment (McNicol, 1963) que le rapport idéal de Cu/S dans la phase de plomb liquide doit être d'environ 4/1 (3.89/1), car il s'agit approximativement du rapport Cu/S massique du composé Cu_2S . En pratique, cet auteur prétend que la matte, produite lorsque le rapport massique de Cu/S est d'environ 4/1, contient 45 à 50 % de Cu et 30 à 35 % de Pb (McNicol, 1963). À mesure que la quantité relative de soufre augmente, une quantité additionnelle de PbS est formée, ayant pour résultat une plus grande teneur en plomb dans la matte.

Dans le cas où le rapport de Cu/S devient plus grand que 4/1, il y a alors un excès de Cu dans le plomb, ce qui l'amène à se combiner avec l'arsenic pour former des arséniures (Cu_3As). À cette condition opératoire, la teneur en plomb de la matte est beaucoup plus petite, c'est-à-dire des valeurs autour de 20-30 % massique, ce qui engendre la formation d'une phase de speiss. La formation d'une phase de speiss comporte un certain nombre de désavantages dont celui en particulier de se solidifier à des températures entre 605°C et 730°C. La formation d'un speiss empêche donc les sulfures de cuivre, qui se précipitent dans le plomb, de passer à travers la matte. De plus, à ces températures, les speiss peuvent causer la formation

d'accrétions dans les parties inférieures du CDF. Il est plus difficile alors de fondre ces accrétions une fois qu'elles sont formées (McNicol, 1963).

2.3 Campagne d'échantillonnage

Les principaux paramètres reliés au procédé de décuivrage continu sont régulièrement surveillés pour fournir une analyse fiable des conditions opératoires. Les mesures recommandées incluent :

- La température du plomb d'oeuvre (mesure à l'aide de thermocouples)
- L'analyse chimique du plomb d'oeuvre

Afin d'obtenir la composition du plomb d'oeuvre à différents endroits du CDF, j'ai effectué avec l'aide des employés de Teck Cominco, une série d'échantillonnage pour la journée du 12 juillet 2005. Les techniques expérimentales utilisées pour faire cette série d'échantillonnage sont décrites dans le présent chapitre. Les résultats découlant de ces manipulations seront utilisés plus tard pour comparaison avec les résultats obtenus avec l'interface.

2.3.1 Échantillonnage par disque

Afin de déterminer la composition et la température du plomb d'œuvre à la surface du « button melter », de la coulée KIVCET, des cuves de circulation et de retour, j'ai effectué une première série d'échantillons. Une petite quantité de plomb (environ 230g) est extraite des cuves chaque heure pour une durée de 8 heures consécutives. Une fois le plomb recueilli, ce dernier est versé dans un moule illustré à la Figure 2.7.

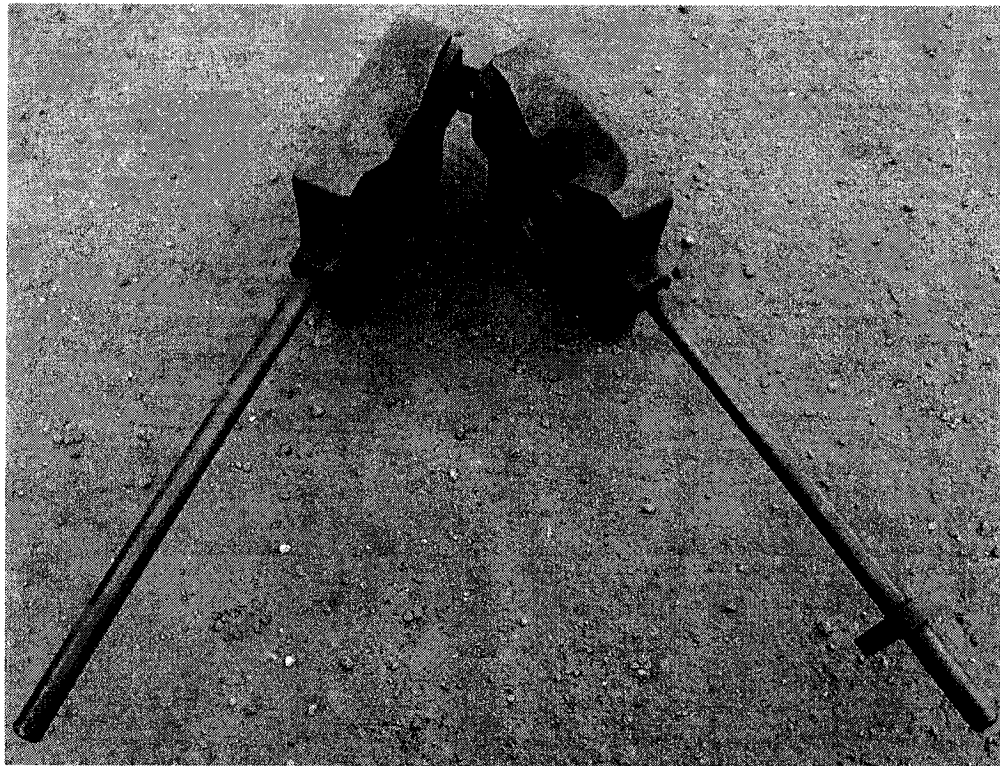


Figure 2.7 : Moule de refroidissement de l'échantillon.

Le plomb est alors refroidi sous forme de disque et est retiré du moule. Avec l'aide d'un outil rotatif, une petite quantité de plomb solidifié est retirée et envoyée dans un laboratoire privé afin d'y être analysé.

Pour les mesures de températures, un thermocouple a été utilisé à la surface.

2.3.1.1 Résultats des échantillons par disque

Les Tableaux 2.2 à 2.5 représentent le pourcentage massique moyen des résultats des échantillons. Ces résultats seront utilisés plus tard dans ce mémoire de maîtrise afin de les comparer avec les résultats obtenus par la simulation de l'interface. Les résultats complets des différents échantillons sont fournis en Annexe 2 pour les différentes impuretés sous forme de fraction (g/t).

Tableau 2.2 : Composition du plomb d'œuvre dans le « button melter ».

Sample ID	Ag	As	Bi	Cd	Cu	Sb	Se	Sn	Tl	Zn	In	S	O	Pb
Pourcentage massique moyen :	0.608	0.861	0.749	0.002	0.075	1.431	<0.009	0.224	0.003	<0.002	<0.010	<0.005	0.120	95.9

Tableau 2.3 : Composition du plomb d'œuvre dans la coulée de plomb provenant du haut fourneau KIVCET.

Sample ID	Ag	As	Bi	Cd	Cu	Sb	Se	Sn	Tl	Zn	In	S	O	Pb
Pourcentage massique moyen :	0.548	0.903	0.136	0.059	2.231	1.363	<0.009	0.285	0.004	0.002	0.043	0.046	0.120	94.3

Tableau 2.4 : Composition du plomb d'œuvre dans la cuve de circulation.

Sample ID	Ag	As	Bi	Cd	Cu	Sb	Se	Sn	Tl	Zn	In	S	O	Pb
Pourcentage massique moyen :	0.613	0.870	0.748	0.002	0.074	1.425	<0.009	0.229	0.004	<0.002	0.010	<0.005	0.120	95.9

Tableau 2.5 : Composition du plomb d'œuvre dans la cuve de retour.

Sample ID	Ag	As	Bi	Cd	Cu	Sb	Se	Sn	Tl	Zn	In	S	O	Pb
Pourcentage massique moyen :	0.586	0.827	0.728	0.001	0.067	1.425	<0.009	0.219	0.003	<0.002	<0.010	<0.005	0.120	96.0

2.3.2 Échantillonnage par tuyau

Une deuxième série d'échantillons nous permet de déterminer la composition et la température du plomb au fond des cuves de refoulement, de circulation et de retour. Une petite quantité du plomb est extraite des cuves chaque heure pour une durée de 6 heures consécutives. La méthode utilisée pour cette série d'échantillons consiste à utiliser un tuyau en acier de type 316SS d'un diamètre d'un quart de pouce et d'une longueur de 12 pieds. Afin de pouvoir recueillir l'échantillon du liquide, une des extrémités du tuyau en acier est déformée pour obtenir une boucle. On place à l'autre extrémité un petit bout de tuyau en plastique muni d'une valve. Lorsque le tuyau d'acier est plongé dans le bain de plomb, la valve est fermée, empêchant alors le plomb de s'infiltrer à l'intérieur du tube. Une fois le tuyau en acier au fond de la cuve, la valve est ouverte laissant entrer une quantité de plomb.

Une fois le plomb recueilli et le tuyau refroidi, la boucle est coupée. Avec l'aide d'un chalumeau, le plomb est réchauffé jusqu'à son point de fusion permettant donc de retirer le plomb présent dans la boucle. En tenant la boucle inclinée au-dessus d'un bain d'eau froide, le plomb qui s'écoule est refroidi instantanément sous forme de gouttelettes au contact de l'eau. Par la suite, les gouttelettes de plomb sont envoyées dans un laboratoire privé afin d'y être analysées.

Pour les mesures de températures, un thermocouple a été utilisé au fond des cuves.

2.3.2.1 Résultats des échantillons par tuyau

Les Tableaux 2.6 à 2.8 présentent le pourcentage massique moyen des résultats des échantillons. Ces résultats seront utilisés plus tard dans ce mémoire de maîtrise afin de les comparer avec les résultats obtenus par la simulation de l'interface. Les résultats complets des différents échantillons sont fournis en Annexe 2 pour les différentes impuretés sous forme de fraction (g/t).

Tableau 2.6 : Composition du plomb d'œuvre dans la cuve de refoulement.

Sample ID	Ag	As	Bi	Cd	Cu	Sb	Se	Sn	Tl	Zn	In	S	O	Pb
Pourcentage massique moyen :	0.636	0.833	0.748	0.001	0.055	1.392	<0.009	0.217	0.003	<0.002	<0.010	<0.005	0.120	95.9

Tableau 2.7 : Composition du plomb d'œuvre dans la cuve de circulation.

Sample ID	Ag	As	Bi	Cd	Cu	Sb	Se	Sn	Tl	Zn	In	S	O	Pb
Pourcentage massique moyen :	0.623	0.846	0.835	0.001	0.051	1.400	0.009	0.222	0.003	<0.002	<0.010	<0.005	0.120	95.9

Tableau 2.8 : Composition du plomb d'œuvre dans la cuve de retour.

Sample ID	Ag	As	Bi	Cd	Cu	Sb	Se	Sn	Tl	Zn	In	S	O	Pb
Pourcentage massique moyen :	0.574	0.801	0.794	0.001	0.052	1.333	0.009	0.222	0.003	<0.002	<0.010	<0.005	0.120	96.1

2.3.3 Échantillonnage à l'intérieur du fourneau

Nous avons tenté de prendre une série d'échantillons et le profil de température à l'intérieur du fourneau. Cependant, une couche d'écumes s'est solidifiée à la surface du fourneau le jour des manipulations, ce qui a rendu cette tentative impossible à réaliser.

2.3.4 Analyse des résultats

Les résultats des différents échantillons sont fournis en Annexe 2 pour les différentes impuretés sous forme de fraction (g/t). En additionnant toutes ces fractions, il est possible de calculer la masse totale d'impuretés par tonne de plomb d'œuvre provenant du haut fourneau KIVCET. La masse du plomb est alors déterminée, connaissant la masse totale des impuretés ($\text{plomb d'œuvre} = \text{plomb} + \text{impuretés}$).

Notons que les résultats des échantillons recueillis lors de la campagne d'échantillonnage seront utilisés dans les prochains chapitres afin de modéliser le CDF dans METSIM et de les comparer avec les résultats obtenus avec l'interface.

CHAPITRE 3 : MODÉLISATION DU CDF

3.1 Logiciel METSIM

Afin de comprendre les opérations complexes du fourneau à décuivrage continu (CDF), un modèle thermodynamique expérimental doit être construit avec le logiciel METSIM (Bartlett).

La base fondamentale dans l'analyse des procédés chimiques et métallurgiques consiste en un bilan de masse et d'énergie. METSIM est un logiciel de simulation de procédé d'usage universel conçu pour aider l'ingénieur en exécutant les bilans de masse et d'énergie pour des procédés métallurgiques complexes.

METSIM calcule les bilans de masse et d'énergie pour des procédés chimiques en utilisant une approche modulaire séquentielle. Cette méthode est employée en raison de son élégance et sa facilité à simplifier divers et complexes diagrammes d'écoulements. METSIM peut être ajusté pour contourner de nouveaux procédés. L'un des avantages importants de cette approche consiste à obtenir des résultats intermédiaires à partir de n'importe quelle étape du procédé. En essayant de détecter différentes erreurs possibles lors de la modélisation ou de la validation d'un procédé, cet attribut est d'une valeur inestimable.

METSIM peut être utilisé pour exécuter des bilans de masse et d'énergie pour :

1. Faire des études de faisabilité d'un procédé.
2. Évaluer différents diagrammes d'écoulements.
3. Évaluer les bases de données des installations pilotes.
4. Élaborer les calculs complets lors de la conception des installations.
5. Faire des études visant l'amélioration d'une usine.

Au tout début, METSIM était un programme utilisé dans l'élaboration de simulation de procédé métallurgique, écrit pour exécuter des bilans de matière autour des principales opérations unitaires. Par la suite, grâce à son succès, l'application du programme a été perfectionnée afin d'inclure les équilibres thermiques, la chimie, les contrôleurs de cycle du procédé, le classement par taille d'équipement, l'évaluation des coûts et l'analyse détaillée des procédés. La nature unique du langage de programmation « APL » permet la modification et l'expansion du système et permet aussi de continuer les innovations technologiques dans la simulation de procédés.

Ce logiciel peut donc être employé pour un éventail de buts, dont celui de construire un modèle détaillé de procédés complexes.

3.2 Composants

METSIM effectue des calculs de bilan de matière en suivant le cheminement des écoulements de matière. Les composants peuvent être des produits chimiques purs, des minerais ou des éléments, et peuvent exister dans une à huit phases au plus. Il est important, avant d'employer n'importe quelle routine, de s'assurer que la liste des composants présents dans le procédé devant être modélisé est complète. Les composants doivent être distribués parmi les phases suivantes :

Tableau 3.1 : Phases présentes dans le logiciel METSIM.

Groupes	Phase	Numéro de phase	Types de composants
Solide Inorganique	SI	1	Minerais, Sels
Solide Organique	SO	2	Charbon, Carbone, etc.
Liquide Inorganique	LI	3	Eau, Acides, Sels dissous
Liquide Organique	LO	4	Essence, Kérosène, etc.
Solution	M1	5	Alliage métallique, Speiss
Solution	M2	6	Alliage de sulfures, Halogénure
Solution	M3	7	Oxydes fondus, Scorie
Gaz	GC	8	Air, vapeur de métal, etc.

Les composants peuvent être choisis et entrés dans le modèle par trois méthodes :

- 1 – Base de données METSIM
- 2 – Base de données de l'utilisateur d'un modèle déjà existant
- 3 – Par la création d'un nouveau composant avec le module « ICOM ».

3.3 Opération unitaire

On retrouve 102 opérations unitaires disponibles dans METSIM en plus des opérations unitaires qui peuvent également être simulées utilisant les modules génériques. Les modules des opérations unitaires sont les modules primaires pour la construction d'un modèle dans METSIM. Il est possible d'associer n'importe lesquels de ces modules d'opérations unitaires dans un même diagramme d'écoulements. Cette facette de METSIM est l'un des principaux avantages que plusieurs autres logiciels ne peuvent faire. En effet, METSIM ne met aucune limite quant au nombre de composants, d'écoulements, d'opérations unitaires, de réactions chimiques, de contrôle de température ou de procédés qui peuvent être manipulés.

Dans l'élaboration du modèle du CDF, les opérations unitaires utilisées sont :

- 1- FEM : Calcule l'énergie chimique en minimisant l'énergie libre de Gibbs.
- 2- MIX : Mélangeur.
- 3- SPP : Module de division des phases et écoulements.
- 4- TNK : Cuve de stockage.

3.3.1 FEM

Le module d'opération unitaire FEM calcule l'équilibre chimique en minimisant l'énergie libre de Gibbs. Ce module doit seulement être employé lorsque l'équilibre se rapproche des conditions réelles. Cette opération unitaire peut être employée pour les réacteurs adiabatiques ou isothermes. Le module FEM permet à l'utilisateur d'inscrire lui-même les réactions mais elles sont exécutées avant le calcul d'équilibre. Afin de séparer les produits par leur phase distincte, le module FEM utilise l'opération unitaire SPP.

La Figure 3.1 montre la fenêtre des paramètres du module FEM. Il existe deux options de calcul (CO) pouvant être choisis.

FEM	Materials	Reagents	Notes
	Parameters	Phase Splits	Components
OP	2	* Unit Operation	
CO	0-Use temperature specified below	* Calculation Option	
	Recommend setting temperature until stability is achieved		
TE	0	0 Equilibrium temperature °C	
PR	0	* Pressure in kPa	
IN	☐ * Use last FEM solution for initial estimate		
LE	☐ * Perform Gibb's Free Energy leveling		
TR	☐ * Allow Gibb's data extrapolation outside temp range		
AC	☐ * Calculate activity coefficients		
AN	* Name of activity coefficient subroutine		
DX	☐ * Display intermediate calculations		
ER	☒ * Math error occurred during calculations		
PA	10	- Convergence parameter	
TS	0.5	- Temperature step	

OK Cancel Help

Figure 3.1 : Fenêtre des paramètres de l'opération unitaire FEM.

CO = 0, Température des produits fixe ; dans cette option, la température d'équilibre TE, est indiquée par l'utilisateur (réaction isothermique). Cette option doit être employée dès le début jusqu'à ce que le module fournisse des données sortantes stables. La routine calcule l'équilibre à la température indiquée, mais n'égale pas les bilans d'énergie pour les conditions d'équilibre.

CO = 1, Enthalpie des produits fixe ; dans cette option, le module calcule la température d'équilibre et les conditions d'équilibre en s'assurant que ces derniers

s'accordent parfaitement (réaction adiabatique). La routine est itérative et exige une aide pour atteindre l'équilibre au début. Par conséquent, l'utilisation de l'option CO = 0 pour une première évaluation est primordiale.

Le module FEM exige des données précises sur l'énergie libre de Gibbs des composants afin de donner un résultat précis des calculs. Puisque les composants du procédé du CDF sont très complexes et que la base de données de METSIM n'en contient que quelques-uns, METSIM ne peut fournir un résultat précis. Il est donc essentiel d'utiliser les bases de données du logiciel FactSage.

3.3.2 MIX

Le module de mélangeur (MIX) est utilisé pour mélanger un ou plusieurs écoulements entrants en un produit final. Les composants de tous les écoulements entrants sont ajoutés ensemble et toute la chimie est exécutée avant de calculer l'écoulement des produits. Ce module est capable de calculer des bilans d'énergie.

3.3.3 SPP

Le module de division des phases (SPP) est utilisé pour diviser un ou plusieurs écoulements entrants en un ou plusieurs écoulements sortants. Tous les écoulements entrants sont ajoutés ensemble et toutes les réactions et calculs d'équilibre sont exécutés avant de dédoubler les phases dans les divers écoulements sortants. Cette unité est capable de calculer des bilans d'énergie. L'analyse des dimensions particulières des écoulements ainsi que la composition des phases sont les mêmes pour tous les écoulements sortants.

3.3.4 TNK

Le module d'opération unitaire TNK représente un réservoir de stockage. Le module TNK peut être utilisé pour concevoir un réservoir ou pour simuler un réservoir déjà existant.

3.4 Description du procédé

Comme nous l'avons détaillé au chapitre antérieur, le principal objectif du CDF consiste à retirer en grande partie le cuivre contenu dans le plomb d'oeuvre. Cette

première étape de l'affinage dans l'élaboration du plomb consiste à refroidir le plomb d'oeuvre jusqu'à une température près de 50°C au-dessus de son point de congélation en présence de soufre. Pendant que la température diminue, les métaux qui ont été dissous aux températures du haut fourneau commencent à précipiter et forment une couche d'écumes au-dessus du plomb. Cette couche d'écumes contenant une grande variété de métaux (cuivre, nickel, arsenic, antimoine, et plomb) est présentée sous forme de sulfures (matte), d'arséniures (speiss) et d'antimoniures. La couche d'écumes est ensuite piquée et retirée du CDF afin d'être traitée ultérieurement.

Ce projet de maîtrise propose l'élaboration d'un modèle basé sur des observations pratiques de la présence d'au moins trois zones de réactions distinctes (D'Odorico et Richards, 1996). La première zone, comme le démontre la Figure 3.2 est une zone d'interaction à haute température (1350°C) entre la phase gazeuse et la scorie. La deuxième zone, qui est à une température relativement plus basse (720°C) que celle de la première zone correspond à la zone d'interaction entre la phase de scorie, de matte et de plomb. On retrouve principalement dans cette zone la matte. Finalement, la troisième zone est une zone plus basse température (370°C) du plomb d'oeuvre qui se trouve près du fond du fourneau.

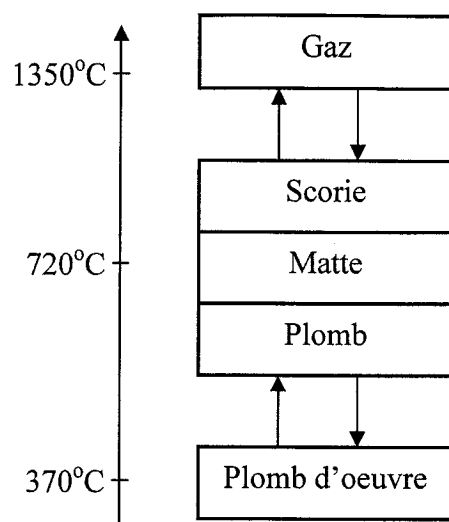


Figure 3.2 : Schéma des différentes zones composant le CDF.

Selon Davey (Davey, 1963), le décuivrage est un procédé qui fonctionne sous conditions d'équilibre et donc le module d'opération unitaire FEM est utilisé pour simuler les réactions dans ces trois régions. La Figure 3.3 représente le modèle construit dans cette maîtrise et qui correspond au diagramme d'écoulement du CDF chez Teck Cominco. Le modèle conçu dans ce projet est construit uniquement de façon à pouvoir simuler le procédé actuel du CDF pour des calculs thermodynamiques. Par conséquent, quelques dispositions ont été prises de façon à pouvoir ajuster librement le modèle pour reproduire le plus précisément possible les opérations du CDF. Ces dispositions sont :

1. Le ratio du contrôleur sur l'écoulement du soufre liquide.
2. Température du plomb d'oeuvre dans la boucle de refroidissement.

3. Température des différentes zones du CDF.
4. Les débits d'écoulements massiques des gouttières dans la boucle de refroidissement.
5. La proportion de la matte en contact avec la scorie.
6. La proportion de la scorie en contact avec le gaz de combustion.

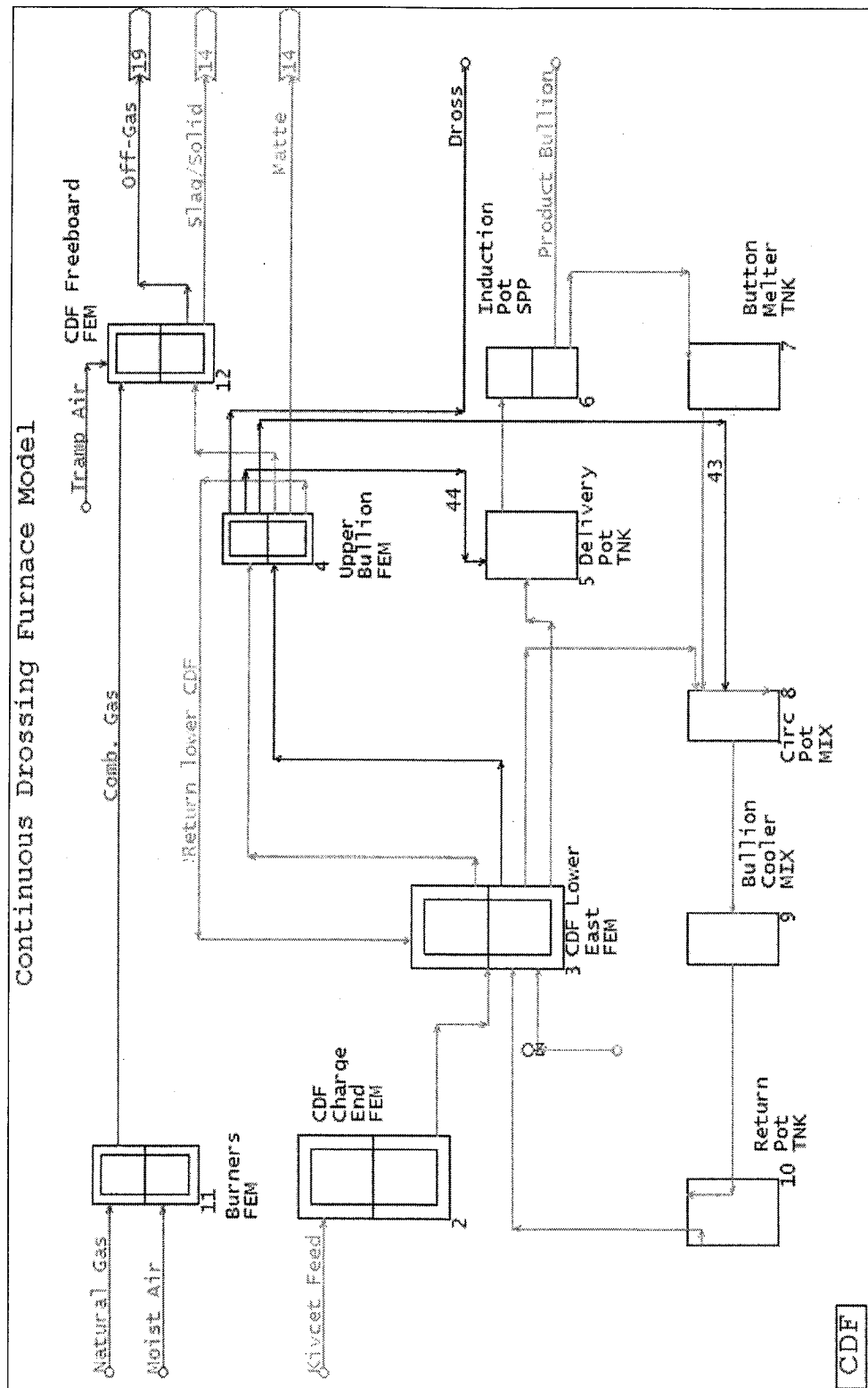


Figure 3.3 : Diagramme d'écoulement du CDF dans METSIM.

Le modèle comprend 12 opérations unitaires FEM, SPP, TNK et MIX et les écoulements sont indiqués par différentes couleurs, tout dépendamment des phases majoritaires présentes dans l'écoulement. La couleur rouge indique les écoulements des solides, le gris indique les écoulements de plomb d'œuvre, le vert indique les écoulements de gaz et l'orange indique les écoulements de matte. Comme on peut le constater, les trois zones décrites plus haut correspondent aux opérations unitaires 3, 4 et 12 tandis que l'opération unitaire 2 correspond à l'extrémité ouest du CDF où le plomb d'œuvre provenant du haut fourneau KIVCET est coulé. Pour chaque FEM utilisé, l'option CO = 0 du module d'opération unitaire est utilisée. Les températures correspondantes aux unités 2, 3, 4 et 12 (« CDF Charge End », « CDF Freeboard » (zone 1), « CDF Upper Bullion » (zone 2) et « CDF Lower East » (zone 3)) sont respectivement estimées à 900 °C, 1350°C, 720°C et 370°C grâce aux documents fournis par Teck Cominco (Toop, 1995 ; D'Odorico et Richards, 1996). Lors de la campagne d'échantillonnage, nous avons essayé de prendre des mesures de températures à différents endroits du CDF afin d'établir un profil de température dans le fourneau et ainsi trouver les valeurs réelles de températures pour les différentes zones du CDF. Cependant, une couche d'écumes s'est solidifiée à la surface du fourneau le jour des manipulations, ce qui explique les valeurs estimées de températures.

En assumant un régime permanent, le modèle est établi de façon à être aussi prédictif et flexible que possible. D'après les documents fournis par Teck Cominco, le plomb d'œuvre qui entre dans le CDF est fixé à raison de 15 tonnes/heure pour un total d'environ 360 tonnes/jour. Par la suite, en utilisant les données recueillies lors de la campagne d'échantillonnage, la composition et l'écoulement désiré provenant du haut fourneau sont alors utilisés comme écoulement de départ pour l'opération unitaire 2 (FEM). La composition du plomb d'œuvre est alors :

Tableau 3.2 : Composition du plomb d'œuvre provenant du haut fourneau KIVCET.

Élément	% massique	Masse (kg/15t)
Pb	94.308	14146.209
Cu	2.165	324.814
Sb	1.364	204.545
As	0.901	135.091
Ag	0.548	82.182
Sn	0.282	42.364
Bi	0.153	22.955
O	0.120	18.000
Cd	0.057	8.610
S	0.045	6.691
In	0.042	6.241
Se	0.009	1.360
Tl	0.004	0.577
Zn	0.002	0.301
Fe	<0.001	0.060

Afin de démontrer que le module FEM de METSIM ne peut fournir des résultats précis pour un procédé aussi complexe, un calcul de minimisation de l'énergie de Gibbs est réalisé à une température de 900°C pour l'opération unitaire 2 (FEM) avec

la composition ci-dessus. Les résultats découlant de ce calcul sont montrés à la Figure 3.4.

MOLTEN - MT/HR		
STREAM		7
40 me-Ag		0.0822
41 me-As		0.1351
42 me-Bi		0.0230
46 me-In		0.0062
47 me-Pb		14.0474
49 me-Sb		0.2045
51 me-Sn		0.0188
52 me-Zn		0.0003
53 me-Tl		0.0006
MOLTEN - WEIGHT PERCENT		
STREAM		7
40 me-Ag		0.5661
41 me-As		0.9305
42 me-Bi		0.1581
46 me-In		0.0430
47 me-Pb		96.7578
49 me-Sb		1.4089
51 me-Sn		0.1296
52 me-Zn		0.0021
53 me-Tl		0.0040
GAS - MT/HR		
STREAM		7
68 g-O2		0.00054
74 g-SO2		0.01337
76 g-Cd		0.00861
78 g-Cu		0.32481
80 g-SnO		0.02672
82 g-Sb		0.00000
83 g-Sb2		0.00000
85 g-Pb		0.00051
86 g-PbO		0.10587
GAS - WEIGHT PERCENT		
STREAM		7
68 g-O2		0.1128
74 g-SO2		2.7825
76 g-Cd		1.7922
78 g-Cu		67.6088
80 g-SnO		5.5625
82 g-Sb		0.0000
83 g-Sb2		0.0002
85 g-Pb		0.1055
86 g-PbO		22.0355

Figure 3.4 : Résultats d'un calcul d'équilibre avec l'opération unitaire FEM de METSIM.

Maintenant, en effectuant le même calcul avec le module Equilib de FactSage, on obtient les valeurs suivantes :

Page 1 - 900 C				FactSage [®]
(gram) 0 H + 0 C + 0 N + 0.018 O + 0.0066909 S + 0.0000604 Fe + 0 Ni + 0.3248136 Cu + 0.0003013 Zn + 0.1350909 As + 0.0013604 Se + 0.0821818 Ag + 0.0086104 Cd + 0.0062409 In + 0.0423636 Sn + 0.2045454 Sb + 0.0005768 Tl + 14.146209 Pb + 0.0229545 Bi =				
+ 14.907	gram	{	0.55131 wt.% Ag	LIQT
			+ 0.90624 wt.% As	LIQT
			+ 0.15399 wt.% Bi	LIQT
			+ 0.57762E-01 wt.% Cd	LIQT
			+ 2.1790 wt.% Cu	LIQT
			+ 0.11933E-05 wt.% Fe	LIQT
			+ 0.64072E-03 wt.% In	LIQT
			+ 94.898 wt.% Pb	LIQT
			+ 0.44885E-01 wt.% S	LIQT
			+ 1.1950 wt.% Sb	LIQT
			+ 0.91261E-02 wt.% Se	LIQT
			+ 0.16161E-03 wt.% Sn	LIQT
			+ 0.46247E-04 wt.% Zn	LIQT
			+ 0.38694E-02 wt.% Tl	LIQT }
			{ 900.00 C, 1.0000 atm, Pb-liq }	
			+ 0.53752E-01 gram SnO2_cussit.ite	FACTS3
			{ 900.00 C, 1.0000 atm, S, a= 1.0000 }	
			+ 0.31609E-01 gram Sb2O3_senarmo.te	FACTS3
			{ 900.00 C, 1.0000 atm, S, a= 1.0000 }	
			+ 0.74299E-02 gram In2O3_s1	TECK
			{ 900.00 C, 1.0000 atm, S, a= 1.0000 }	
			+ 0.32256E-03 gram ZnO_zincite	FACTS3
			{ 900.00 C, 1.0000 atm, S, a= 1.0000 }	
			+ 0.12998E-03 gram ZnFe2O4	FACTS3
			{ 900.00 C, 1.0000 atm, S, a= 1.0000 }	

Figure 3.5 : Résultats d'un calcul d'équilibre avec le module Equilib.

On remarque dans le cas du calcul fait par Equilib, qu'il y a formation de solides et non de gaz, ce qui n'est pas le cas pour le calcul du module FEM. Ceci explique donc que l'opération unitaire FEM ne permet pas de fournir des résultats précis comme FactSage le fait d'où l'importance d'utiliser les bases de données du logiciel FactSage pour les calculs d'équilibre.

Les résultats obtenus par FactSage et METSIM sont résumés dans le Tableau 3.3 ci-dessous.

Tableau 3.3 : Comparaison des résultats obtenus par FactSage et METSIM pour un calcul à 900°C

	Experimental	METSIM	FactSage
Cu	2.17	0	2.18
Pb	94.30	96.80	94.10
S	0.05	0	0.05
As	0.90	0.93	0.91

Afin de refroidir le plomb d'œuvre jusqu'à une température d'environ 370°C, le plomb d'œuvre passe à travers une boucle de refroidissement. Cette boucle est représentée par les opérations unitaires 5 à 10. Le modèle proposé comprend deux circuits. Le premier circuit contient la cuve de refoulement (TNK), le pot à induction #1 (SPP), le « button melter » (TNK) et la cuve de circulation (MIX). Le deuxième circuit contient la cuve de circulation (MIX), le refroidisseur (MIX) et finalement le pot de retour (TNK).

En temps réel, le plomb est premièrement envoyé dans le pot à induction #1 puis enfin dans une série de pots. Cependant, afin de simplifier la modélisation du CDF, un seul pot est incorporé au modèle. De plus, puisque le modèle est construit de façon à produire uniquement des bilans de masse, il ne permet pas alors de contrôler et analyser les pertes et gains de chaleur dans les différents écoulements de la boucle de refroidissement. Ainsi, nous avons donc estimé une température constante dans

les différentes opérations unitaires de la boucle de refroidissement d'après la moyenne des températures obtenues lors de la campagne d'échantillonnage (370°C). Toutefois, le modèle peut être amélioré ultérieurement afin d'ajouter des équations de gains et pertes de chaleur dans chaque opération unitaire permettant ainsi de produire un bilan énergétique complet.

Les différents écoulements contenus dans la boucle de refroidissement ont premièrement été estimés à partir des documents fournis par Teck Cominco de 1996 (« PID »). Afin de s'assurer de l'exactitude de ces valeurs, les écoulements ont été recalculés. Au cours de la campagne d'échantillonnage, les dimensions des gouttières de sortie de la cuve de refroidissement et de la cuve de refoulement ont été calculées. En estimant la viscosité du plomb d'oeuvre, le débit minimal massique conduisant à un régime turbulent a pu être évalué avec un nombre de Reynolds de 4000 (minimum pour un régime turbulent dans un tuyau). Ainsi, le débit minimal massique pour un écoulement turbulent est donc :

$$Q_{mas\ min} = \frac{Re\ \mu P}{4} \quad [17]$$

Où Re, μ et P représentent respectivement le nombre de Reynolds, la viscosité du plomb d'oeuvre et le périmètre mouillé. En utilisant une viscosité de $2.3 \cdot 10^{-3}$ Pa.s, les débits minimaux massiques pour des écoulements turbulents dans des gouttières en U et V sont respectivement de 4.30 tonnes/hr et 2.08 tonnes/hr (voir Annexe 3). En comparant cette valeur au plus petit débit massique fourni par Teck Cominco

(environ 120 tonnes/hr), on constate que les écoulements de la boucle de refroidissement sont tous en régime turbulent. Par conséquent, l'équation modifiée de Navier-Stokes ne peut être utilisée pour calculer les écoulements de la boucle de refroidissement puisque cette équation n'est valide qu'en régime laminaire. Il est donc indispensable d'utiliser une équation empirique pour déterminer approximativement les écoulements pour un régime turbulent. Ainsi pour une gouttière rectangulaire (dans le cas de la gouttière de sortie de la cuve de refroidissement), l'équation est la suivante (Perry et Green, 1997):

$$q = 0.415(L - 0.2h_0)h_0^{1.5}\sqrt{2g} \quad [18]$$

Où q , L , h_0 et g représentent le débit volumique, la longueur de la crête, la hauteur de la crête et l'accélération gravitationnelle. Cette équation est connue comme étant la formule modifiée de Francis et permet un résultat avec une erreur maximale de 3 % lorsque :

- L est deux fois plus grandes que h_0
- la vitesse est de 0.6m/s ou moins
- la hauteur de la crête par rapport au bas de la gouttière est d'au moins trois fois h_0
- h_0 n'est pas plus petit que 0.07m

Dans le cas d'une gouttière de sortie de forme triangulaire (cuve de refoulement), l'équation est la suivante (Perry et Green, 1997) :

$$q = \frac{(0.31h_0^{2.5}\sqrt{2g})}{\tan \phi} \quad [19]$$

Où q , h_0 , g et ϕ représentent respectivement le débit volumique, la hauteur de la crête, l'accélération gravitationnelle et l'angle extérieur de la crête.

Les valeurs des deux écoulements sont donc 508.85 tonnes/hr et 126.88 tonnes/hr. Les détails de ces calculs sont illustrés en Annexe 4. Évidemment, ces valeurs sont très approximatives puisque ces équations ne prennent pas compte de l'inclinaison des gouttières et aussi que nous assumons un régime permanent. En réalité, le débit des écoulements n'est pas constant et peut varier à chaque seconde. On constate que les valeurs calculées sont très proches des valeurs de 1996 qui sont de 600 tonnes/hr et 200 tonnes/hr. Notons cependant que ces valeurs s'appliquent pour un écoulement d'alimentation de 16.5 tonnes/hr de plomb d'œuvre provenant du haut fourneau KIVCET. Ainsi, pour un écoulement de 15 tonnes/hr, on peut supposer que nos valeurs sont acceptables et peuvent alors être utilisées dans la modélisation du CDF.

Maintenant que les écoulements des gouttières de sortie de la cuve de refroidissement et de la cuve de refoulement sont calculés, on peut évaluer l'écoulement sortant de la zone inférieure du CDF vers la cuve de circulation. Sachant qu'environ 15 tonnes/hr de plomb affiné est produit et extrait du procédé, l'écoulement vers la cuve de circulation est donc calculé par la différence de débits. Le débit massique de plomb affiné de 15 tonnes/hr peut être contrôlé dans le pot à induction #1 dans la fenêtre des

paramètres pour la division des écoulements. Un pourcentage du débit total entrant dans le pot à induction #1 est ainsi ajusté afin de produire un tel débit massique de plomb affiné (~ 15 tonnes/hr).

Pour ce qui est des écoulements 43 et 44 (en rouge sur le diagramme d'écoulement) provenant de la zone d'interaction entre la matte, la scorie et le plomb (« upper bullion »), ceux-ci représentent les écoulements des solides à travers le CDF. Puisqu'il a été observé lors de la campagne d'échantillonnage qu'une certaine quantité de Sn, Sb, In, Zn et d'O se retrouve dans le plomb d'œuvre dans la boucle de refroidissement, l'écoulement de ces solides a donc été réparti afin de reproduire la composition typique des échantillons de plomb refroidi à 370°C.

Les brûleurs qui chauffent la zone supérieure, partie chaude dans le fourneau au-dessus du bain de plomb, sont contrôlés afin de produire des flammes réductrices (90 % de la stœchiométrie est de l'air). Ces flammes produisent ainsi un gaz de réduction à la surface de la couche de scorie et la chaleur produite est retransmise au bain par radiation, ce qui provoque un gradient de température dans le fourneau, d'où l'utilisation de trois zones différentes dans le modèle du CDF. Notons que le modèle ne fournit pas de détails précis sur la quantité et la composition de la fumée sortant du CDF. Toutefois, la quantité de gaz de combustion en équilibre avec la scorie est ajustée pour produire une fumée ayant une composition plus ou moins raisonnable de celle chez Teck Cominco. Même si cette partie du CDF n'est pas étudiée dans ce

mémoire de maîtrise, on constate que pour un contact plus grand entre la scorie et le gaz de combustion, un débit massique plus grand de fumée est produit. Ces brûleurs sont représentés par une opération unitaire FEM et l'option $CO = 0$ est utilisée afin de calculer l'équilibre. Les débits des écoulements entrants de méthane (0.211 tonne/hr) et d'air humide (3.263 tonnes/hr) sont estimés d'après les documents fournis par Teck Cominco (Toop, 1995 ; D'Odorico et Richards, 1996).

La deuxième zone (« CDF Upper Bullion ») correspond à une zone d'interaction entre la phase de scorie, de matte et de plomb à 720°C. Dans cette zone, une matte est produite contenant principalement du Pb, Cu, As et S. Une certaine quantité de matte en équilibre avec la scorie est importante puisqu'elle doit permettre de produire une matte ayant une composition de Cu, S, Pb et As similaire à la matte obtenue lors de la campagne d'échantillonnage. Cependant, il est important de noter que les valeurs mesurées lors de la campagne d'échantillonnage correspondent à des valeurs de composition de l'écoulement d'un mélange de matte et de scorie sortant de la zone supérieure du CDF. Ainsi, la quantité de matte en contact avec le gaz de combustion doit être ajustée dans le modèle afin de produire une certaine quantité de scories. Cet ajustement permet alors de reproduire les valeurs de concentration de Cu, Pb, S et As obtenues lors de la campagne d'échantillonnage pour un mélange de matte/scorie sortant du CDF. Finalement, l'ajustement de la quantité de matte en contact avec le gaz de combustion peut aussi être ajusté de manière à produire une quantité de matte/scorie d'environ 16 tonnes/jour (Toop, 1995 ; D'Odorico et Richards, 1996).

3.5 Fonction de valeur

Afin d'évaluer les données pour un écoulement précis, METSIM emploie des fonctions de valeur analogue à l'instrumentation contrôlant un procédé. Les fonctions de valeur peuvent être utilisées de trois manières :

- 1- Les divers contrôleurs utilisent les fonctions de valeur pour fournir des données courantes pour le contrôle du procédé.
- 2- Les fonctions de valeur peuvent être employées pendant l'élaboration du modèle afin de corriger les erreurs de mise en marche du procédé.
- 3- Les fonctions de valeur sont utilisées par les programmes d'affichage et de rapport de données afin de convertir les données stockées d'un écoulement pour un rendement désiré.

Puisque la teneur relative en cuivre et plomb de la matte produite à partir du CDF dépend en grande partie du rapport massique Cu/S dans la phase de plomb, un contrôleur avec une fonction de valeur est utilisé afin de maintenir un ratio constant. Comme l'affirme l'auteur McNicol (McNicol, 1963), le rapport idéal de Cu/S dans le système doit être de 4/1. Si le rapport de Cu/S devient plus grand que 4/1, il y a un excès du Cu, ce qui l'emmène à se combiner avec l'arsenic pour former des arséniures. Cependant, certaines études plus récentes proposées par Teck Cominco

(Toop, 1995 ; D'Odorico et Richards, 1996), démontrent qu'un ratio massique Cu/S entre 2.7/1 et 3/1 empêche les arséniures de se former.

3.6 Contrôleur

Il existe dans le logiciel METSIM plusieurs types de contrôleur. Dans le cas du CDF, celui utilisé afin de maintenir un ratio de Cu/S constant est un contrôleur de débit. Le contrôleur de débit (FRC) permet de choisir un débit d'écoulement constant. Il est bien important de placer le contrôleur au bon endroit dans le modèle afin d'obtenir les résultats souhaités. Si l'écoulement est un écoulement d'alimentation, la composition demeure inchangée. Par contre, si l'écoulement est un écoulement de décharge, la composition est alors changée.

Il est important d'établir quelques spécifications avant de mettre en marche le contrôleur. La Figure 3.6 illustre les paramètres à remplir.

FLOW RATE CONTROL

FRC | Functions | Notes |

FLOW RATE CONTROL sets the flowrate of a stream prior to using it.
 If the stream is a feed stream, the composition remains unchanged.
 If the stream is a discharge stream, the composition will be changed.

ON ☒ Controller On

CN Control Loop Number

TY Controller Type: FRC, FFC, PSC, FBC

Controller description

ID

OP * Unit Operation

SN * The number of the stream to be adjusted

SP * Flowrate

* An APL expression Flowrate value function

VF

OK Cancel Help

Figure 3.6 : Fenêtre des paramètres du contrôleur.

Les paramètres devant être spécifiés sont donc :

ON : Mettre en Marche

CN : Numéro du contrôleur

TY : Type de contrôleur

ID : Description et identification du contrôleur

OP : Opération unitaire pour laquelle l'écoulement doit être ajusté

SN : Le numéro de l'écoulement devant être ajusté

SP : Écoulement. Peut être une fonction de valeur ou un nombre

VF : Une valeur de fonction avec le langage APL

Dans le cas du contrôleur employé sur l'écoulement du soufre dans le procédé, les équations de la valeur SP et VF sont les suivantes :

$$SP = (e29 \text{ VEWT } s7) - \text{ratio} (e16 \text{ VEWT } s7) \quad [20]$$

$$VF = \text{ratio} \times VSTR \text{ s17} \quad [21]$$

Ou « e29 », « e16 », « VEWT s# » et « VSTR s# » correspondent respectivement à l'élément cuivre, l'élément soufre, le débit massique (tonne/hr dans le cas du CDF) relatif à un écoulement spécifique et le débit total de l'écoulement spécifique. Jusqu'à ce stade, aucun ratio n'est calculé. Avec l'aide de l'interface, le ratio sera remplacé à maintes reprises par des valeurs entre 2.7/1 et 4/1 afin d'étudier l'effet de l'addition de soufre au procédé.

CHAPITRE 4 : SIMULATION DES PROPRIÉTÉS THERMOCHIMIQUES

4.1 Revue de littérature

Présentement, le fourneau à décuivrage continu (CDF) utilisé à l'usine Teck Cominco de Trail pour affiner le plomb est perçu comme une opération unitaire problématique. Jusqu'à ce jour, il existe peu d'études permettant de comprendre le comportement le comportement des éléments mineurs au procédé tel que l'arsenic et le soufre dans le procédé de décuivrage. Une meilleure connaissance de la chimie du CDF permettrait ainsi à Teck Cominco d'améliorer les opérations et le contrôle du procédé du CDF. Dans le prochain chapitre, nous proposons donc de faire un survol dans un premier temps de la solution de la matte pour comprendre le comportement du soufre dans le système Pb-Cu-S et de décrire et comprendre le comportement de l'arsenic dans le système Pb-Cu-As. Puis, dans un deuxième temps, nous allons tester les solutions choisies dans le cadre de ce projet parmi les bases de données FactSage afin de vérifier la distribution des éléments Pb, Cu, S et As entre la matte et le plomb.

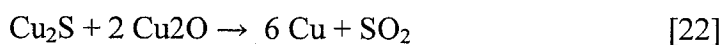
4.1.1 Les mattes

Les mattes sont des solutions de sulfures. Leur point de fusion est plus bas que celui des laitiers (entre 900°C-1100 °C). Elles sont plus denses que ces derniers, ce qui limite leur miscibilité avec les métaux et les laitiers (Gilchrist, 1989). Lors de la production de certains métaux, ceux montrant une forte affinité pour le soufre (Cu, Ni) se séparent de la gangue et précipitent sous forme d'une matte. La matte se forme par la fusion de la coulée contenant le soufre et les métaux, le plus souvent liés dans les sulfures. Une matte ordinaire contient entre 24 et 26 % massique de soufre (Gilchrist, 1989).

Normalement, les mattes sont principalement composées de FeS et Cu₂S. Les métaux et les oxydes métalliques étant facilement solubles dans les mattes fondues, elles sont donc très réactives. Les mattes sont traitées différemment suivant leur composition. Dans l'industrie, les mattes de Cu-Fe sont les plus abondantes, mais il n'est pas rare, justement dans le cas du procédé de plomb de Teck Cominco d'y retrouver une matte riche en Cu-Pb. Les mattes se forment soit comme un produit intermédiaire pendant le traitement des sulfures de Cu, soit comme un coproduit pendant la production de plomb brut. Les sulfures de cuivre sont traités par fusion et la fonte est ensuite traitée par le procédé Bessemer. Ce procédé consiste à souffler de l'oxygène à la surface de

la matte fondue jusqu'à la séparation des oxydes de fer du laitier et la formation d'une matte composée presque uniquement de Cu_2S (Gilchrist, 1989).

C'est pendant le deuxième stade que les sulfures de cuivre seront traités par ajouts d'oxygène, ce qui produira du cuivre brut, qui sera ensuite affiné à son tour :



Les mattes composées de Cu-Ni sont également très fréquentes. Elles résultent du traitement des sulfures de Ni également riches en Cu et Fe.

4.1.1.1 Système Cu-Pb-S

Le système Cu-Pb-S a toujours été d'un intérêt considérable pour la métallurgie du plomb et a été étudié par un nombre considérable de scientifiques (Azuma et al., 1970 ; Goto et Ogawa, 1982 ; Goto et Ogawa, 1983).

Certaines de ces investigations ont été menées d'un point de vue géologique, dans lesquels, la partie riche en plomb du système n'a pas été examinée de manière approfondie. D'autres scientifiques ont examiné ce système en détail, mais aux températures relativement basses (Davey, 1963) ou à températures élevées de plus de 1000°C (Azuma et al., 1970 ; Goto et Ogawa, 1982).

Cependant, peu sont nombreuses les analyses quantitatives du système pour la gamme 700-1000°C, températures auxquelles une phase liquide de sulfures (matte), partiellement ou complètement isolée des frontières du système, est en équilibre avec un liquide riche en plomb. Cette section du système ternaire Cu-Pb-S est de grande importance pour n'importe quelle étude portant sur l'affinage du plomb, en particulier lors du décuivrage. Certains auteurs (Moffat et Willis, 1975) affirment, qu'il est possible de supposer que les procédés dans lesquels la matte et le métal coexistent peuvent approcher l'équilibre.

Parmi les études faites jusqu'à ce jour sur le système ternaire Cu-Pb-S, celle proposée par (Moffat et Willis, 1975) semble en accord avec les études ultérieures de (Davey, 1963). En utilisant une méthode de prélèvement, les compositions à l'équilibre des phases de matte et de plomb liquide ont pu être mesurées. L'appareil utilisé pour ces expériences a été construit selon le modèle utilisé par (Blanks et Willis, 1961), qui ont prélevé seulement la phase métallique des systèmes Pb-S et Cu-Pb-S.

Les résultats de trois expériences aux températures expérimentales de 720°C, 820°C et 920°C, sont montrés au Tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Résultats des expériences de Moffat et Willis (Moffat et Willis, 1975).

Temp	Metal (wt. %)			Matte (wt. %)		
(°C)	Pb	Cu	S	Pb	Cu	S
720°C	84.70	0.30	0.21	56.20	27.70	15.30
	84.60	0.30	0.20	55.30	28.70	15.40
	84.00	0.50	0.14	46.30	37.10	16.00
	83.50	0.71	0.10	39.00	44.10	16.50
	83.30	0.73	0.10	38.20	44.70	16.70
	83.10	0.75	0.09	36.60	46.00	16.90
	83.00	0.85	0.09	32.40	49.50	17.00
820°C	84.40	0.70	0.28	51.00	32.70	15.60
	84.10	0.85	0.23	45.30	37.70	15.90
	84.00	0.90	0.21	44.80	38.60	16.00
	83.50	1.00	0.18	40.00	42.80	16.50
	83.50	1.04	0.18	39.50	43.40	16.50
	83.40	1.17	0.15	36.80	46.00	16.60
	85.50	0.35	0.58	62.50	22.40	14.50
	84.00	0.90	0.20	45.30	37.80	16.00
	83.40	1.08	0.17	39.40	43.80	16.60
	84.00	0.91	0.21	43.70	40.00	16.00
	83.40	1.07	0.17	39.30	44.10	16.60
	83.40	1.15	0.16	36.30	46.60	16.60
	83.20	1.21	0.15	33.40	48.40	16.80
	83.00	1.28	0.13	31.50	50.70	17.00
	82.70	1.38	0.12	28.80	53.20	17.30
920°C	85.50	0.90	0.49	58.30	26.30	14.50
	85.00	0.92	0.49	57.30	27.80	15.00
	84.30	1.42	0.27	47.10	36.90	15.70
	83.90	1.62	0.21	40.90	42.60	16.10
	84.00	1.45	0.26	43.40	39.50	16.00
	83.70	1.67	0.21	39.20	43.80	16.30
	84.30	1.25	0.31	48.40	35.60	15.70
	83.40	1.85	0.18	35.10	47.50	16.60
	83.20	1.98	0.16	31.80	50.10	16.80
	83.00	2.06	0.15	31.20	51.40	17.00
	82.80	2.30	0.12	26.90	55.20	17.20
	83.40	1.96	0.16	34.00	48.80	16.60

Puisque toutes les compositions initiales des expériences réalisées sont choisies dans la région immiscible du système ternaire, les résultats expérimentaux représentent tous des points sur le liquidus de la matte et de la phase métallique. Des évaluations de la concentration limite de ces lignes peuvent cependant être trouvées en se référant au système pseudo binaire PbS-Cu₂S. Les diagrammes de phase du système Pb-Cu-S présenté par (Azuma et al., 1970 ; Guertler et Landau, 1934) (voir Figure 4.1) indiquent que la frontière de la région liquide ternaire pour l'équilibre avec le liquide riche en plomb est approximativement parallèle au binaire PbS-Cu₂S sur une gamme considérable de composition à températures élevées.

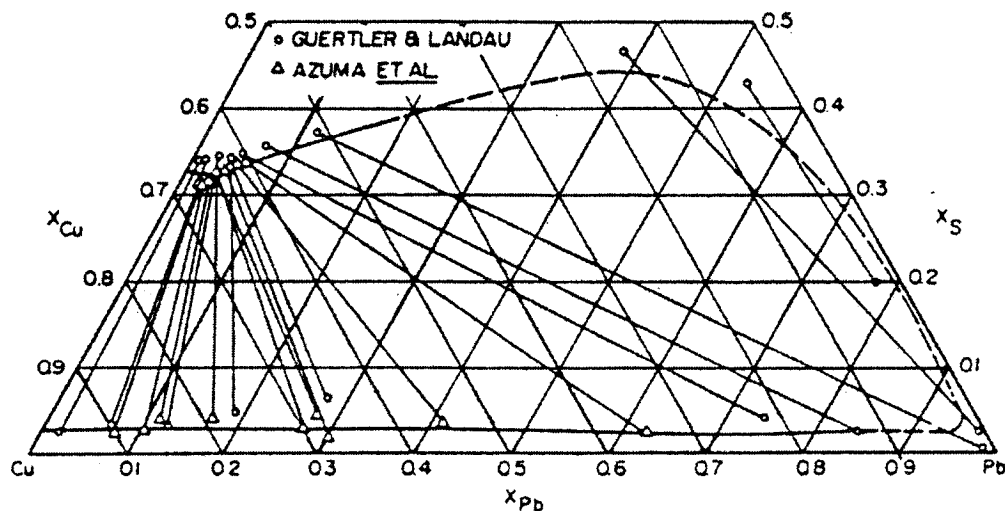


Figure 4.1 : Coupe isotherme à 1200°C du système Cu-Pb-S (Azuma et al., 1970; Guertler et Landau, 1934).

La Figure 4.2 quant à elle représente le pourcentage massique de cuivre présent dans la matte en fonction de pourcentage massique de cuivre présent en phase métallique.

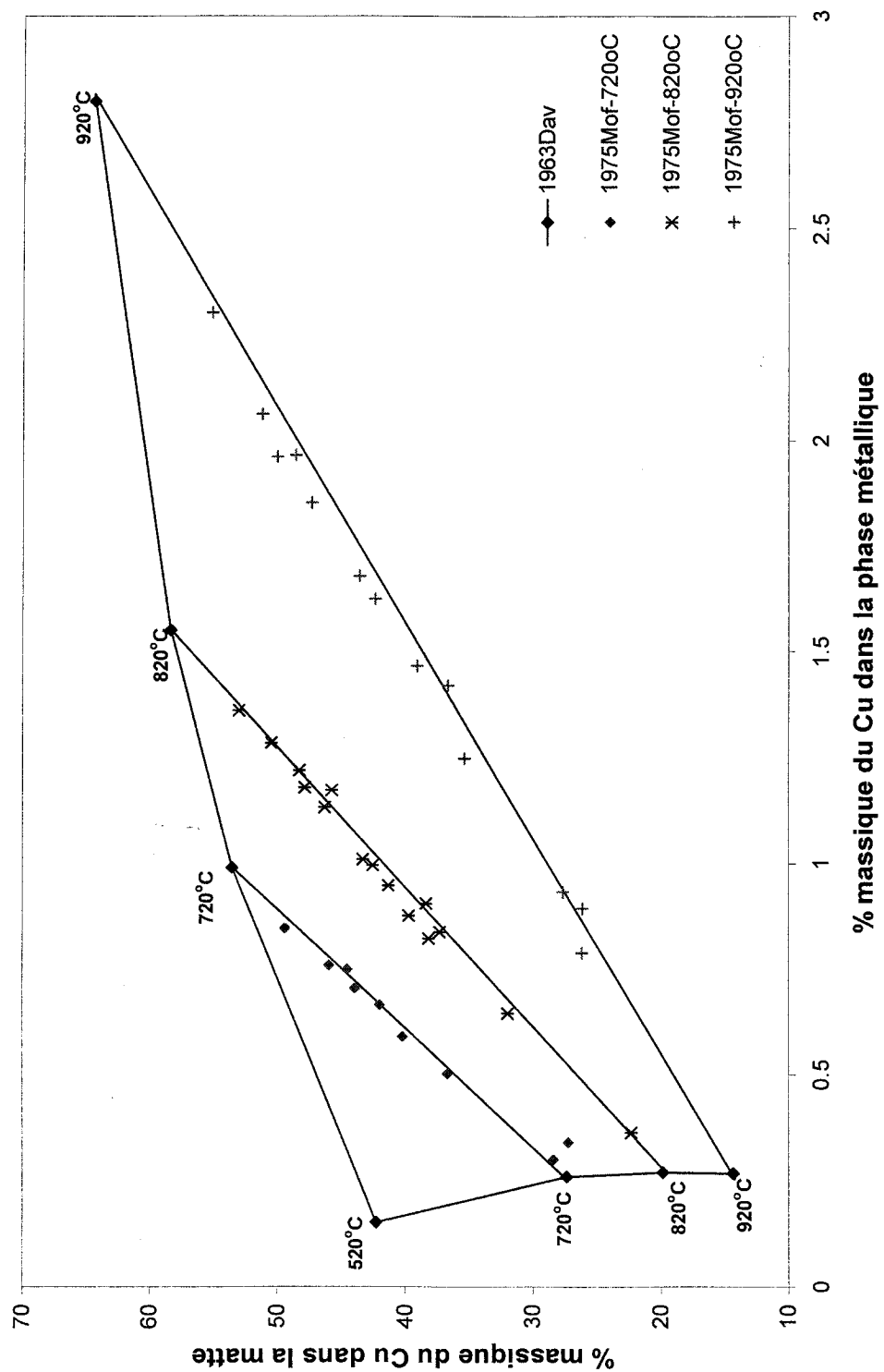


Figure 4.2 : Distribution du cuivre entre la matte et la phase métallique (Davey, 1963 ; Moffat et Willis, 1975).

On retrouve sur la Figure 4.2 les points indiqués par Davey (Davey, 1963) à 520°C, température à laquelle les lignes de jonctions sont établies entre la matte et le liquide métallique (plomb). Les lignes tracées par les points aux trois températures expérimentales ont été extrapolées aux concentrations limites de cuivre dans la matte du diagramme de phase PbS-Cu₂S.

La Figure 4.3 est une combinaison des résultats de Davey (Davey, 1963) à plus basse température et des résultats plus élevés de la température des expériences menées par Moffat et Willis (Moffat et Willis, 1975). Une partie des lignes de jonctions reliant la matte et la solution métallique à l'équilibre sont représentées pour les trois températures 720°C, 820°C et 920°C.

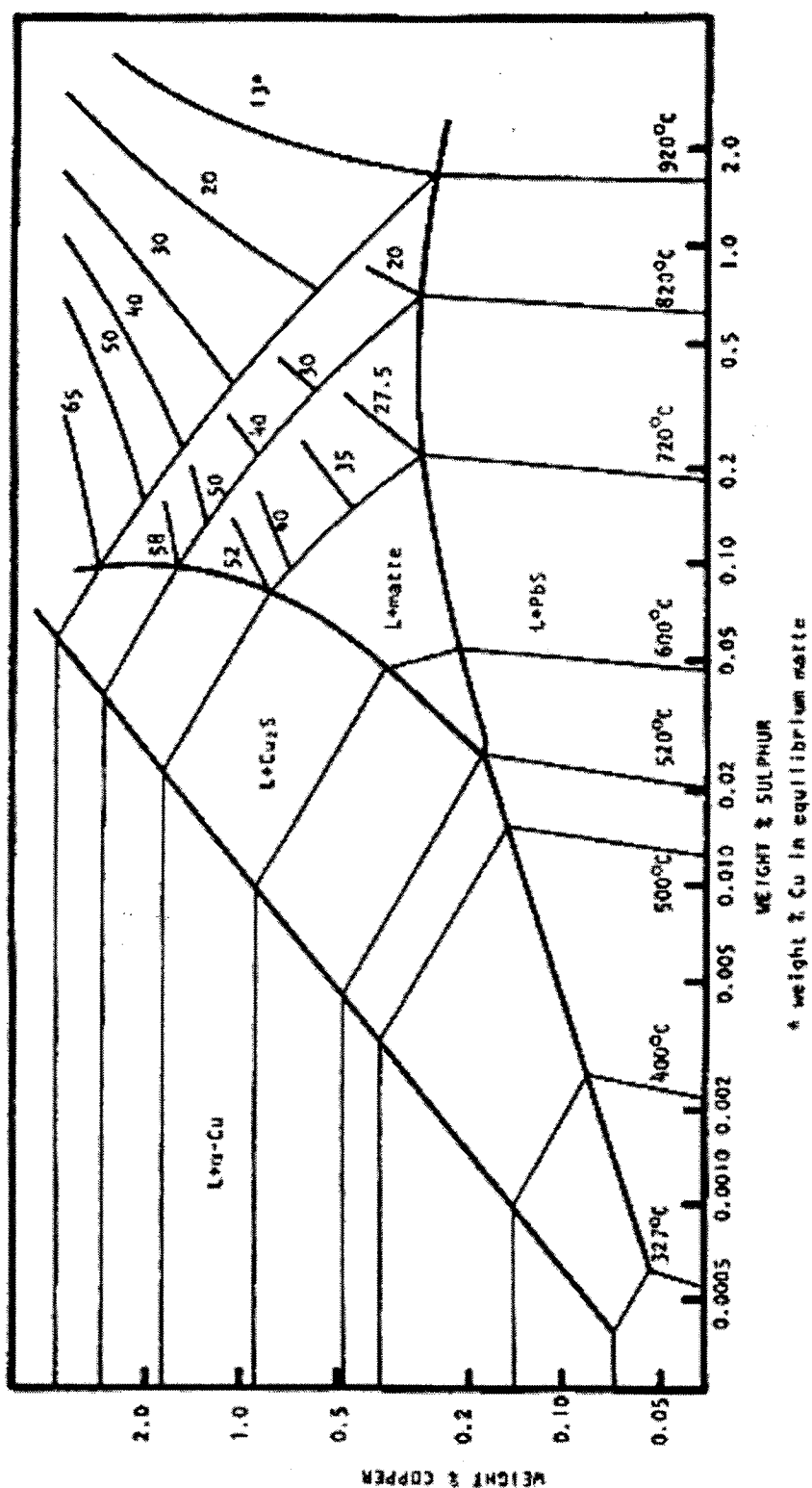


Figure 4.3: Partie riche en plomb du système ternaire Pb-Cu-S (Moffat et Willis, 1975).

Jusqu'à ce jour, il existe très peu de modélisation permettant de reproduire avec la plus grande certitude les propriétés des mattes. Quelques tentatives ont été effectuées, et seulement une modélisation retient notre attention. Il s'agit de l'optimisation provenant d'une thèse de doctorat d'un étudiant du professeur Pelton à l'École Polytechnique de Montréal (Dessureault, 1993) où on a utilisé le modèle quasichimique.

4.1.2 Arsenic

L'arsenic est l'une des principales impuretés nocives retrouvées dans l'industrie du plomb et du cuivre. Durant les dernières décennies, la teneur en arsenic des minerais de plomb a augmenté de façon considérable entraînant un épuisement des minerais de sulfure de qualité supérieure. Cette élévation des niveaux d'impureté a mené au cours des dernières années au développement de nouvelles technologies dans le traitement de minerais de sulfure de qualité inférieure. L'arsenic présent dans le concentré est enlevé dans les scories, la poussière, la matte et d'autres phases.

4.1.2.1 Système Pb-Cu-As

La connaissance thermodynamique du système ternaire Pb-Cu-As est essentielle pour comprendre le comportement de l'arsenic dans le CDF. Au cours des dernières décennies, plusieurs recherches (Azakami et Hino, 1986 ; AZAKAMI et al., 1979 ; Dessureault, 1993 ; Dice, 1936 ; Matyas, 1977) du système Pb-Cu-As ont été effectuées entre autres sur la lacune de miscibilité, la solubilité du cuivre et la détermination de l'activité de l'arsenic dans la phase liquide de plomb. Dans la publication d'Azakami et al. (Azakami et al., 1979), des valeurs d'activités fiables ont été obtenues pour l'arsenic à 1000°C à l'extérieure de la région d'immiscibilité. Cependant, à basse température (<800°C), une petite variation de la composition du liquide modifie les propriétés de façon drastique et il est donc encore de nos jours très difficile d'évaluer le comportement entre le cuivre et l'arsenic pour un alliage riche en plomb à basse température.

Une étude proposée par Davey (Davey, 1979), a permis de reproduire la partie riche en plomb pour le système Pb-Cu-As pour des températures variant de 326°C à 600°C (voir Figure 4.4).

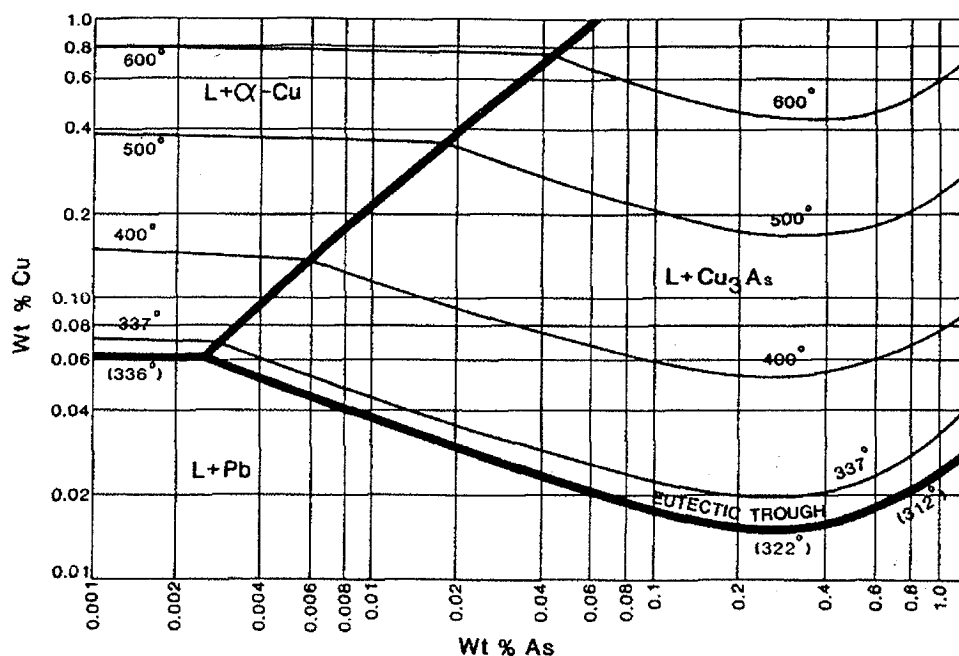


Figure 4.4 : Partie riche en plomb du système Pb-Cu-As (Davey, 1979).

4.1.2.2 Implication de l'arsenic dans un système contenant du soufre

Certains auteurs (Moffat et Willis, 1975) ont suggéré, par des études sur les opérations du CDF, qu'il est nécessaire d'avoir de l'arsenic dans le système afin d'obtenir une concentration de cuivre plus basse. Ainsi, les limites de la solubilité du Cu_3As dans le système ternaire Pb, Cu et As ont été étudiées tout d'abord par Davey (Davey, 1963, 1979). Puis, Moffat et Willis (Moffat et Willis 1975) ont extrapolé les valeurs obtenues par Davey (voir Figure 4.4) sur la Figure 4.5 pour de faibles concentrations d'arsenic dans le plomb d'œuvre (0.05 %, 0.1 %, 0.2 %, 0.3 %). Sur la Figure 4.5, pour une concentration nulle d'arsenic dans le système, la courbe

de refroidissement d'un liquide de concentration B1 tend vers la région $L + \alpha\text{-Cu}$. Toutefois, en présence d'arsenic dans le système, Moffat et Willis (Moffat et Willis 1975) proposent que la courbe de refroidissement pour un liquide de concentration B1 suive la même direction jusqu'à ce qu'elle croise la courbe de concentration d'As dans le système. Du Cu_3As précipite alors avec un peu de PbS et Cu_2S . Ainsi, comme on peut le constater sur la Figure 4.5, Moffat et Willis (Moffat et Willis 1975) proposent une composition finale du plomb d'œuvre d'approximativement 0.057 % Cu et 0.0025 % S pour une concentration en arsenic de 0.2 %. En raison de la courbature des isothermes sur le diagramme de phase proposé par Davey (Davey, 1963, 1979) à la Figure 4.4, la concentration minimale de cuivre est de 0.055 % à 400°C lorsque la concentration de l'arsenic est de 0.3 % dans le plomb d'œuvre. Par contre, pour des concentrations plus élevées d'arsenic, aucune étude n'a été menée afin de comprendre le comportement du Cu_3As dans un système riche en plomb contenant du soufre. Moffat et Willis (Moffat et Willis 1975) ont donc suggéré que la courbe de solubilité de Cu_3As se déplace à travers le diagramme vers la région $L + \alpha\text{-Cu}$, ce qui entraîne le Cu à se précipiter sous forme de Cu_2S . La concentration finale de cuivre à 400°C est alors plus grande puisque la courbe de refroidissement se trouve dans la région $L + \text{Cu}_2\text{S}$ du système ternaire Pb, Cu et S.

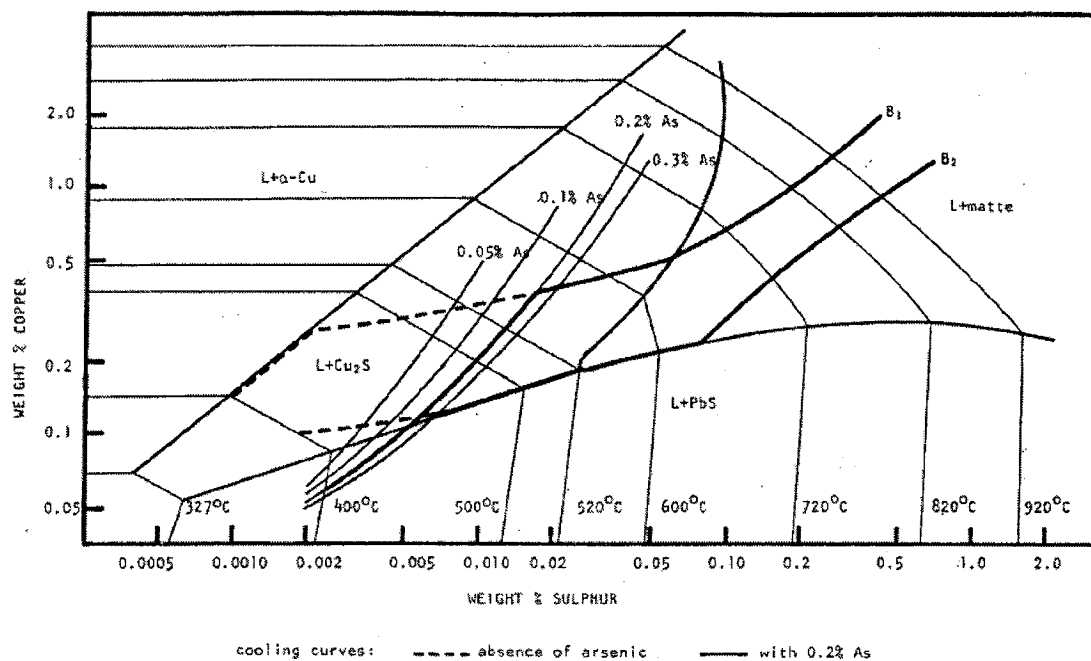


Figure 4.5 : Effet de l'arsenic sur la partie riche en plomb du diagramme de phase ternaire Pb-Cu-S (Moffat et Willis, 1975).

4.2 FactSage

FactSage est un logiciel extrêmement puissant qui consiste en un des plus grands systèmes de calcul de base de données en thermodynamique. En collaboration avec CRCT/Thermfact, cet outil, fortement sophistiqué, fournit en outre des informations sur les propriétés thermodynamiques, les phases formées, leurs proportions et compositions et les activités de différents composants chimiques.

Avec les divers modules retrouvés dans le logiciel, il est possible d'exécuter une grande variété de calculs thermochimiques et de produire des tableaux, graphiques, diagrammes de phases et figures d'intérêt considérable pour les métallurgistes, ingénieurs chimiques, etc.

Le logiciel permet, par un algorithme de minimisation de l'énergie de Gibbs, de calculer des équilibres thermodynamiques avec le module « Equilib ». Les calculs sont faits à partir de différentes bases de données thermodynamiques de substances pures et de solutions liquides et solides. En effet, le module Equilib est utilisé afin d'exécuter une multitude de calculs basés sur l'approche complexe d'équilibre décrite ci-dessous :

Modèle de l'énergie de Gibbs des phases (solutions):

$$G_m^\varphi = G_m^\varphi(T, n_i^\varphi, p) \quad [23]$$

Où

$$G_m^\varphi = G_m^{\varphi, ref} + G_m^{\varphi, id} + G_m^{\varphi, ex} \text{ (phase de solution)} \quad [24]$$

$$G_m^\varphi = \mu^{o, \varphi} = G^{o, \varphi}(T, p) \text{ (substance pure)} \quad [25]$$

Avec l'aide des valeurs enregistrées par Teck Cominco pour l'année 2005, on constate sur la Figure 4.6 que les valeurs limites de composition pour les éléments Pb,

Cu et S dans la matte (triangle vert) sont exactement dans la zone immiscible du système ternaire, ce qui implique un équilibre entre la matte et la solution de plomb (voir Annexe 5 pour les diagrammes de phase des binaires Pb-Cu, Pb-S et Cu-S calculés à partir des bases de données de FactSage).

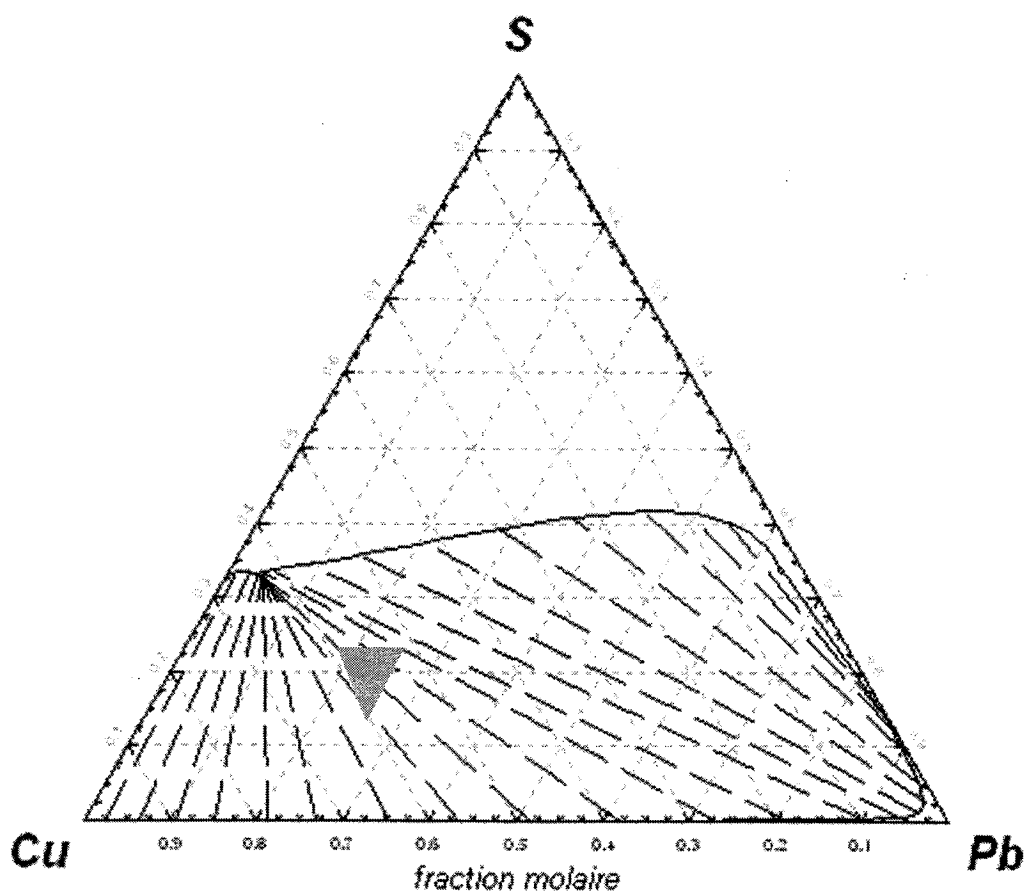


Figure 4.6 : Coupe isotherme calculée à 900°C avec les fractions molaires limites de Pb, Cu et S dans la matte du CDF pour l'année 2005.

Par conséquent, le choix des bases de données est donc très important puisqu'il doit reproduire avec exactitude le comportement de ces éléments en équilibre dans les

deux phases. Les bases de données choisies pour le procédé du CDF sont : FTmisc-MATT, Fslead-Pbliq, FToxid-SLAG et sont aussi développées au CRCT.

4.2.1 Discussion des bases de données

Le choix des bases de données utilisées pour représenter les propriétés thermodynamiques du CDF est très important. Les bases doivent permettre de calculer des valeurs raisonnables et réalistes de la distribution des éléments Pb, Cu, As et S parmi les phases du CDF. Avant de poursuivre au prochain chapitre et procéder à l'élaboration de l'interface, il faut s'assurer que les bases de données choisies peuvent reproduire les analyses quantitatives du système pour la gamme 700°C-1000°C, températures auxquelles la matte est en équilibre avec le plomb. Certaines études (Davey, 1963 ; Moffat et Willis, 1975; Toop, 1995) proposent qu'il soit possible de supposer que les procédés comme le CDF, dans lesquels la matte et le métal coexistent, peuvent approcher l'équilibre. De cette façon, avec le logiciel FactSage et son module Equilib, des calculs d'équilibre ont été faits afin de reproduire les expériences proposées par Moffat et Willis (Moffat et Willis, 1975) et de vérifier l'exactitude des bases de données choisies.

Les compositions calculées avec les bases de données FTmisc-MATT et Fslead-Pbliq pour les expériences réalisées par Moffat et Willis (Moffat et Willis, 1975) aux

températures de 720°C, 820°C et 920°C sont présentés en Annexe 6. Un exemple de résultat pour un calcul dans Equilib est présenté à la Figure 4.7.

{gram} 135.028 Cu + 75.005 S + 1217.540 Pb =					
924.32	gram	{	0.22860	wt. %	Cu
		+	99.586	wt. %	Pb
		+	0.18546	wt. %	S
			{720.00 C, 1 atm, Pb-liq}		
+ 503.25	gram	{	14.563	wt. %	S
		+	26.411	wt. %	Cu
		+	59.025	wt. %	Pb
			{720.00 C, 1 atm, Matte#1}		
+ 0.00000	gram	{	14.563	wt. %	S
		+	26.411	wt. %	Cu
		+	59.025	wt. %	Pb
			{720.00 C, 1 atm, Matte#2, a= 1.0000}		

Figure 4.7 : Distribution des éléments Pb, Cu et S entre la matte et la solution de plomb à 720°C.

La Figure 4.8 représente le pourcentage massique de cuivre présent dans la matte en fonction du pourcentage massique de cuivre présent en phase métallique pour les valeurs mesurées et calculées.

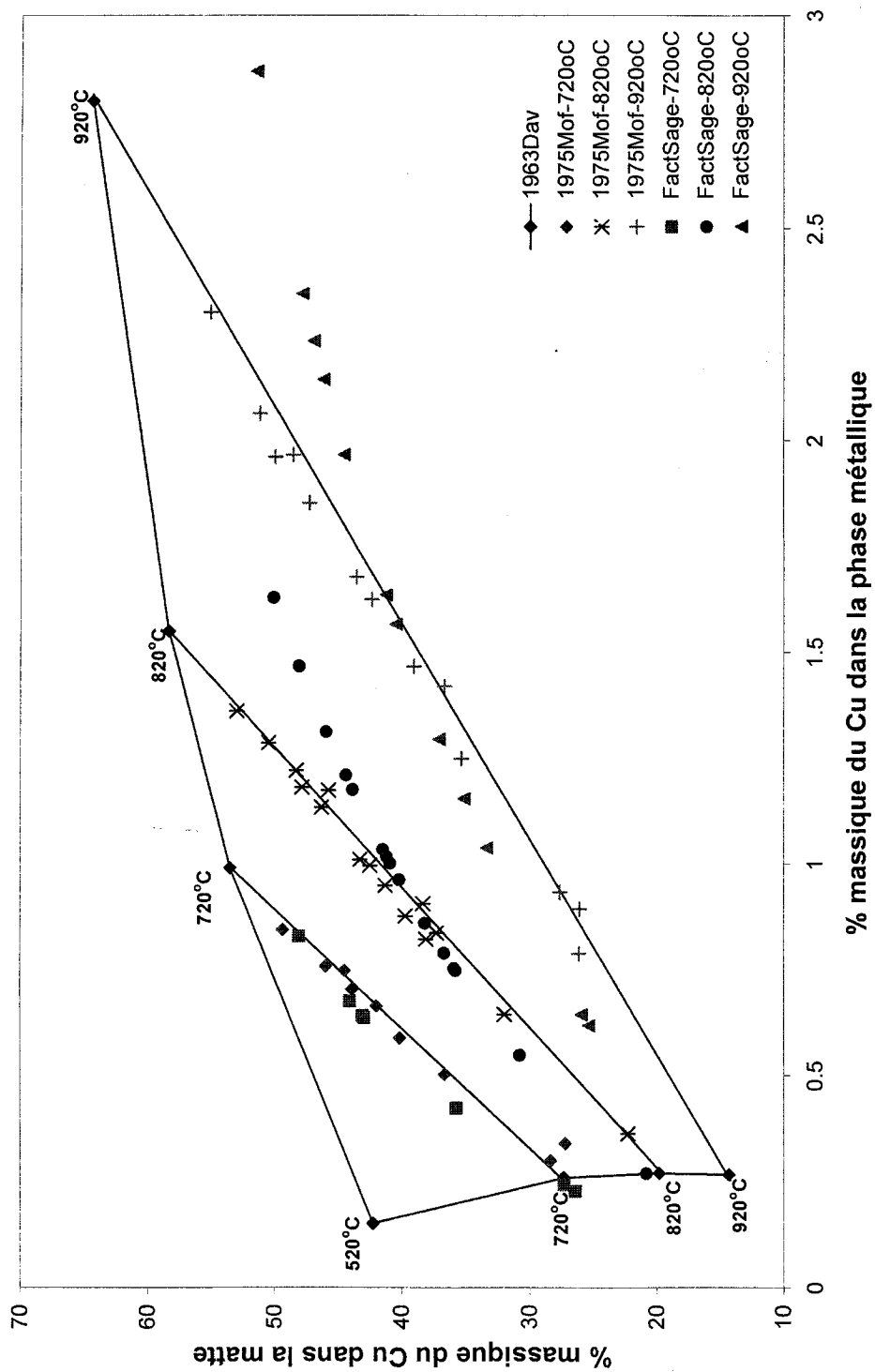


Figure 4.8 : Comparaison des valeurs mesurées (Davey, 1963 ; Moffat et Willis, 1975) avec les valeurs calculées (Bale et al., 2002) pour la distribution du cuivre entre la matte et du plomb.

Puisque toutes les compositions initiales des expériences réalisées sont choisies dans la région immiscible du système ternaire, les résultats expérimentaux représentent tous des points sur le liquidus de la matte et de la phase métallique. On remarque que les valeurs calculées reproduisent bien les valeurs mesurées par Moffat et Willis (Moffat et Willis, 1975) pour les températures autour de 720°C (voir Figure 4.8). Toutefois, il reste que, pour des valeurs de cuivre de plus que 40 % dans la matte aux températures entre 820°C et 920°C, les valeurs ne semblent pas être reproductibles. Cette déviation peut être expliquée par fait que la solution de matte utilisée pour calculer les équilibres avec le module Equilib (Bale et al., 2002) n'a pas été optimisée pour des températures aussi élevées. De plus, puisque la seule zone (deuxième) du CDF, où le plomb est en équilibre avec la matte, fonctionne normalement à des valeurs de températures autour de 720°C, on peut donc négliger les courbes de 820°C et 920°C. On peut ainsi affirmer que les bases de données choisies permettent bien de reproduire les valeurs quantitatives des expériences de Moffat et Willis (Moffat et Willis, 1975).

Pour ce qui est de la distribution de l'arsenic dans le système ternaire Pb, Cu et As, les analyses quantitatives proposées par Davey (Davey, 1963, 1979) pour une gamme de température allant de 337°C à 600°C, n'ont pas pu être calculées à l'aide du module Equilib dans FactSage puisque l'article ne fournissait aucune information concernant la composition initiale des expériences.

CHAPITRE 5 : INTERFACE

Comme nous l'avons mentionné plus haut, le module FEM exige des données précises sur l'énergie libre de Gibbs des composants afin de donner un résultat précis des calculs. Puisque les composants du procédé du CDF sont très complexes et que la base de données de METSIM n'en contient que quelques-uns, METSIM ne peut donc fournir des résultats thermodynamiques précis. Il est donc essentiel d'utiliser une interface entre les logiciels FactSage et METSIM afin d'utiliser non seulement les bases de données de FactSage mais aussi d'utiliser le module Equilib qui est un module très robuste grâce à son algorithme de minimisation de l'énergie de Gibbs. METSIM, notons-le bien, est un logiciel de simulation de procédé très développé, d'une valeur inestimable, qui est principalement utilisé afin de construire des modèles métallurgiques. Il permet en outre d'exécuter des bilans de masse et d'énergie, mais aussi d'utiliser des contrôleurs de cycle de procédé, d'évaluer les coûts de procédé, de rendre le modèle dynamique et ainsi faire une multitude de tests afin d'améliorer le procédé.

Avec l'aide des collaborateurs Christopher Bale (CRCT, FactSage) et John Bartlett (METSIM), cette interface a donc pu être créée. La stratégie proposée pour ce projet ainsi que les étapes de l'élaboration de l'interface sont présentées dans ce chapitre.

5.1 Stratégie de l'interface

La stratégie de l'interface consiste à faire appel au module Equilib pour chaque calcul autour d'une opération unitaire du modèle de METSIM. L'interface propose quatre types de calculs différents :

- 1- Option 1 : Équilibre Isothermique (température des produits fixe)
- 2- Option 2 : Équilibre Adiabatique (enthalpie des produits fixe)
- 3- Option 3 : METSIM propose une température et FactSage retourne une enthalpie.
- 4- Option 4 : METSIM propose une enthalpie et FactSage retourne une température.

5.1.1 Option 1

L'option 1 s'applique seulement pour un calcul autour d'une opération unitaire FEM où $CO = 0$ (température définie par l'utilisateur). METSIM envoie à FactSage la température ainsi que tous les noms des composants des écoulements entrants du FEM. Avant le calcul d'équilibre, FactSage fournit les enthalpies pour les composants et les solutions. Après le calcul de l'équilibre avec le module Equilib, FactSage retourne à METSIM les enthalpies de tous les composants et solutions

produits. METSIM peut alors calculer les pertes ou les gains de chaleur autour de l'opération unitaire.

5.1.2 Option 2

L'option 2 s'applique seulement pour un calcul autour d'une opération unitaire FEM où $CO = 1$ (calcul adiabatique). METSIM envoie à FactSage la différence de chaleur autour de l'unité et les noms de tous les composants des écoulements entrants du FEM. Après un calcul d'équilibre, FactSage retourne l'enthalpie des composants et des solutions ainsi que la température calculée. METSIM peut alors, à son tour, recalculer les pertes de chaleur d'après la température fournie par FactSage. Ces appels peuvent être faits à maintes reprises jusqu'à ce que l'écart de température devienne minime.

5.1.3 Option 3

Contrairement aux deux premières options, l'option 3 s'applique à toutes les autres opérations unitaires autres que le FEM. Ces opérations unitaires sont les MIX, SPP, TNK, etc. Dans cette option, METSIM fournit les noms des composants entrants et sortants de l'opération unitaire et la température. Enfin, FactSage renvoie les enthalpies des composants de METSIM ainsi que les enthalpies de produits dérivant

du calcul d'équilibre. METSIM peut alors dériver les réactions de chaleur ou juste prendre la valeur fournie par FactSage. Dans cette option, il n'y a aucun calcul d'équilibre.

5.1.4 Option 4

L'option 4 proposée par l'interface s'applique aussi pour les mêmes opérations unitaires que l'option 3. Cette option est utilisée lorsque l'opération unitaire a des pertes ou des gains de chaleur et lorsqu'aucun nouveau produit n'est désiré. METSIM fournit les données de l'écoulement entrant. Par la suite, FactSage utilise le module Equilib pour calculer une nouvelle température. Il est important de noter que dans cette option, il n'y a aucun calcul d'équilibre contrairement aux deux premières options.

5.2 Étape 1 : Élaboration du modèle

La première étape consiste à élaborer un modèle thermodynamique à l'aide du logiciel METSIM permettant de reproduire les différentes opérations complexes du CDF. Dans cette étape, la base fondamentale est mise en place permettant d'établir un bilan de masse. Par contre, à ce stade, seuls les écoulements entrants, c'est-à-dire

les écoulements pour les brûleurs et pour la coulée de plomb sont insérés. Puisque les différentes zones représentant le CDF sont construites à partir du module FEM, et que ce module ne permet pas encore de faire des calculs d'équilibre pour un procédé ayant des phases aussi complexes, l'interface avec FactSage est primordiale et permettra de calculer les propriétés thermodynamiques du modèle ainsi qu'un bilan de masse.

Afin de réaliser cet échange de données entre METSIM et FactSage et ainsi permettre à FactSage de calculer l'équilibre des phases présentes, une option dans METSIM est utilisée. L'échange dynamique de données « DDE » (voir Figure 5.1) est un dispositif qui permet à deux logiciels de partager des données ou des commandes directement entre eux. Dans le cas présent, c'est par l'intermédiaire de l'application Excel, que METSIM fournit une certaine forme de données. Cette option est accessible par IDDE (Input Dynamic Data Exchange).

DYNAMIC DATA EXCHANGE

DDE - Dynamic Data Exchange is used to transfer data between Windows programs while two or more programs are active at the same time.

ID: Identification

MV: METSIM Variable

Note: For output, the above variable may be a variable or an APL expression that generates the required data.
For input, the above variable "must" be a valid variable name (preferably defined using IOBJ in the Tools Menu).
It cannot be a value function or expression.

IO: Input/Output

PN: Application Name, e.g. 'EXCEL'

SN: Task Name, e.g. 'Sheet1'

CN: Item Name, e.g. 'R1C1' or 'Name'

For scalars use either Rn Cm or Name.
For matrices use only upper left Rn Cm cell coordinate.

To test DDE

- 1 Start Excel.
- 2 Run program TDDE - Test DDE.
- 3 Edit 'DDE' using IDDE to observe data structure and format.

Figure 5.1 : Fenêtre des paramètres pour un contrôleur.

Sur activation de cette option, les données suivantes peuvent être entrées :

ID: Description de la fonction DDE

MV: Nom de la variable METSIM

I/O: Option Entrante (1)/Sortante (2) de la fonction DDE

PN: Nom du programme d'application (Excel)

SN: Nom de la feuille dans Excel

RC: Nom de la cellule dans Excel (R1C1 ou Nom)

La liste établie des DDE pour ce projet est :

Tableau 5.1 : Variables DDE pour la modélisation du CDF.

ID	MV	I/O	Feuille Excel	Cellule
Opération unitaire	OMETS	2	FACT	OMETS
Numéro de l'écoulement	NMETS	2	FACT	NMETS
Switch METSIM	SMETS	2	FACT	SMETS
Switch Sortante FactSage	SFACT	2	FACT	SFACT
Swicth Entrante FactSage	SFACT	1	FACT	SFACT
Composition METSIM	XMETS	2	FACT	XMETS
Composition FactSage	XFACT	1	FACT	XFACT
Enthalpie METSIM	HMETS	2	FACT	HMETS
Enthalpie FactSage	HFACT	1	FACT	HFACT
Température METSIM	TMETS	2	FACT	TMETS
Température FactSage	TFACT	1	FACT	TFACT
Pression METSIM	PMETS	2	FACT	PMETS
Pression FactSage	PFACT	1	FACT	PFACT
Énergie des composants FactSage	HEATS	1	FACT	HEATS

L'option DDE fonctionne de telle sorte que, par exemple, pour la variable « OMETS », METSIM, en utilisant une option sortante ($I/O = 2$), interagit avec l'interface (feuille Excel) pour afficher le numéro de l'opération unitaire en cours de calcul. Par contre, pour une variable dont l'option entrante est choisie ($I/O = 1$), METSIM interagit avec l'interface (feuille Excel) afin de lire la valeur inscrite dans la ou les cellules correspondantes à la variable.

Si l'utilisateur souhaite tester les DDE qu'il vient d'entrer, il existe une autre option dans METSIM permettant de le faire. L'option TDDE est une routine qui est employée pour examiner le lien entre les DDE et le logiciel Excel. Il permet aussi d'avertir l'utilisateur si l'autre programme (Excel) n'a pas été ouvert correctement.

Finalement, avec la collaboration de John Bartlett, fondateur de METSIM, une option a spécifiquement été créée dans METSIM pour activer la fonction d'interface entre METSIM et FactSage sous l'abréviation « FAS ». Cette option est offerte parmi les autres options de calcul et peut être activée lors du choix des paramètres initiaux.

Lorsque la liste des DDE est bien en place et l'option « FAS » choisie, il ne reste plus qu'à passer aux étapes suivantes de l'interface.

5.3 Étape 2 : Fichier Equilib

La deuxième étape de la construction de l'interface consiste à créer un fichier Equilib contenant tous les composants et solutions utilisés pour calculer l'équilibre du CDF. Cette étape est probablement la plus importante, puisqu'une mauvaise sélection des composants et solutions peut affecter les résultats finaux et ainsi ne pas permettre de calculer l'équilibre.

En raison de la limite du nombre de composants pouvant être entrés dans la fenêtre des réactifs, seuls les éléments sont inscrits dans la fenêtre des réactifs dans le fichier Equilib. Suite aux analyses des échantillons de la campagne d'échantillonnage, les éléments de plus grande importance ont pu être sélectionnés. Ces éléments sont le Pb, Cu, Sb, As, Ag, Sn, Bi, O, Cd, S, In, Se, Tl, Zn Fe, H, C et N.

Par la suite, en se basant sur quelques travaux antérieurs proposés par Teck Cominco (Toop, 1995), les éléments purs, composés purs et solutions peuvent être choisis. La liste complète de cette sélection est présentée dans l'Annexe 7.

Cette étape de la construction de l'interface est étroitement liée à l'élaboration du modèle dans METSIM. Effectivement, le choix des composants dans Equilib doit être le même que la liste des composants de METSIM. Si les composants des bases de données de FactSage choisis ne sont pas présents dans METSIM, on peut utiliser l'option décrite plus haut (ICOM) et créer un nouveau composant dans la base de données METSIM. Pour que le nouveau composant soit utilisable, seuls les paramètres suivants doivent être inscrits :

- 1- CNL : Nom du composant
- 2- CNM : Nom abrégé du composant
- 3- CHF : Formule chimique du composant
- 4- CMW : Masse moléculaire du composant
- 5- PHC : Phase du composant

À ce stade, il n'est pas nécessaire d'entrer les paramètres pour les données thermodynamiques puisque le logiciel FactSage utilisera ses composants pour faire les calculs d'équilibre.

XFACT															A 0	
1	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N		
2						UNIT OP:	2									
3						STREAM:	7									
4								TEMPERATURE	900	0						
5	Element	Element			PROPOSED	SELECTED		ENTHALPY:	2487491.67	-83069.1402						
6	Number	Name	ELEMMOLE	ELEMGRAM	FACT	FACT	METSIM	PRESSURE:	96.6M	1						
7	1	H	0	0				SWITCHES:	3	99	FACT	FACT	FACT	FACT		
8					SPECIES	SPECIES	PHASE	SPECIES	WEIGHT	WEIGHT	WT. FRACTION	MOLES	MOLE FRAC.	HEATS		
9											(VTFRAC)	(MOLES)	(MLFRAC)	(HEATS)		
10	6	C	0	0	804	804	1	PbS	0	0	0	0	0	0		
11	7	N	0	0	588	340	1	Cu2S	0	0	0	0	0	0		
12	8	O	0.33124007	5.29964233	823	523	1	ZnS	0	0	0	0	0	0		
13	16	S	1.26E-02	0.40216075	847	940	1	Cu3As	0	0	0	0	0	0		
14	26	Fe	2.61E-04	1.46E-02	743	743	1	SnO2	0	0	0	0	0	0		
15	28	Ni	0	0	758	758	1	Sb2O3	0	0	0	0	0	0		
16	29	Cu	2.61E-02	1.59394419	712	712	1	CdS	0	0	0	0	0	0		
17	30	Zn	7.43E-04	4.86E-02	728	860	1	In2O3	0	0	0	0	0	0		
18	33	As	0	0	614	614	1	ZnO	0	0	0	0	0	0		
19	34	Se	4.16E-04	3.23E-02	635	535	1	ZnFe2O4	0	0	0	0	0	0		
20	47	Ag	0	0	526	526	1	FeO	0	0	0	0	0	0		
21	48	Cd	9.15E-03	1.02903239	527	527	1	Fe2O3	0	0	0	0	0	0		
22	49	In	1.60E-02	1.83727838	721	721	1	CdSe	0	0	0	0	0	0		
23	50	Sn	0.10607487	12.4734373	765	765	1	Cu2Sb	0	0	0	0	0	0		
24	51	Sb	5.81E-02	7.07897966	538	538	1	FeS	0	0	0	0	0	0		
25	81	Tl	0	0	573	578	1	CuO	0	0	0	0	0	0		
26	82	Pb	0	0	580	580	1	Cu2O	0	0	0	0	0	0		
27	83	Bi	0	0	587	587	1	CuS	0	0	0	0	0	0		
28					608	608	1	CuFeS2	0	0	0	0	0	0		
29					719	719	1	Cd3As2	0	0	0	0	0	0		
30					579	679	1	As2Se3	0	0	0	0	0	0		
31					842	642	1	As2S2	0	0	0	0	0	0		
32					643	643	1	As2S3	0	0	0	0	0	0		
33					538	538	1	As2O3	0	0	0	0	0	0		
34					794	794	1	PbO	0	0	0	0	0	0		
35					708	844	1	CdO	0	0	0	0	0	0		
36					770	770	1	InSb	0	0	0	0	0	0		
37					744	744	1	SnS	0	0	0	0	0	0		
38					742	742	1	SnO	0	0	0	0	0	0		
39					623	523	1	Fe2N	0	0	0	0	0	0		
40					576	836	1	Cu	0	0	0	0	0	0		
41					637	637	1	As	0	0	0	0	0	0		
42					793	351	1	Pb	0	0	0	0	0	0		
43					612	612	1	Zn	0	0	0	0	0	0		
44					519	519	1	Fe	0	0	0	0	0	0		
45					511	934	1	S	0	0	0	0	0	0		
46					808	308	1	PbSO4	0	0	0	0	0	0		
47					524	524	1	Fe4N	0	0	0	0	0	0		
48					496	496	3	H2O	0	0	0	0	0	0		
49					455	1097	5	Ag	82.151918	0	0	0	0	0		
50					447	4988	5	Ac	135.960393	0	0	0	0	0		

Figure 5.3 : Variable entrante « XFACT » dans Excel.

Lorsque toutes les variables « DDE » de METSIM sont mises en place, l'utilisateur de l'interface peut alors rajouter des variables qui seront utilisées par la macro de FactSage. Une liste complète des variables utilisées par la macro est donnée au Tableau 5.2.

Tableau 5.2 : Liste des variables utilisées par la macro.

ID	MV	Feuille Excel	Cellule
Numéro de l'élément du tableau périodique	ELEM	FACT	ELEM
Nombre de moles de l'élément	ELEMMOLE	FACT	ELEMMOLE
Nombre de grammes de l'élément	ELEMGRAM	FACT	ELEMGRAM
Numéro des composants proposés par FactSage	SPECPROP	FACT	SPECPROP
Numéro des composants sélectionnés par l'utilisateur	SPECFACT	FACT	SPECFACT
Phase des composants dans METSIM	PHASE	FACT	PHASE
Symbole Chimique des composants	SPECMETS	FACT	SPECMETS
Masse de chaque composant dans METSIM	XMETS	FACT	XMETS
Masse de chaque composant dans FactSage	XFACT	FACT	XFACT
Pourcentage massique de chaque composant dans FactSage	WTFRACT	FACT	WTFRACT
Nombre de moles de chaque composant dans FactSage	MOLES	FACT	MOLES
Pourcentage molaire de chaque composant dans FactSage	MLFRAC	FACT	MLFRAC
Énergie des composants	HEATS	FACT	HEATS
Switch METSIM	SMETS	FACT	SMETS
Switch FactSage	SFACT	FACT	SFACT
Enthalpie METSIM	HMETS	FACT	HMETS
Enthalpie FactSage	HFACT	FACT	HFACT
Température METSIM	TMETS	FACT	TMETS
Température FactSage	TFACT	FACT	TFACT
Total des colonnes	TOTAL	FACT	TOTAL
Pression	PFACT	FACT	PFACT

Lors de la mise en place du fichier Excel, quelques variables doivent être insérées par l'utilisateur avant de définir le nom des cellules. Ces variables sont :

- 1- Numéro de l'élément du tableau périodique
- 2- Numéro des composants sélectionnés par l'utilisateur
- 3- Phase des composants dans METSIM
- 4- Symbole chimique des composants

Le fichier Excel est conçu de telle sorte qu'il offre à l'utilisateur une certaine liberté quant à la mise en forme et le choix des variables à introduire. Pour comprendre le déroulement normal de l'interface et de tester les variables DDE de METSIM, un exemple de calcul autour de l'opération unitaire 2 (FEM, CO = 0, option 1) du modèle est effectué à 900°C et les résultats sont affichés à la Figure 5.4. On constate que la composition de l'écoulement (en kg/t) est la même que celle affichée précédemment dans le Tableau 3.2. De plus, on remarque que la « switch » indique 1, ce qui correspond effectivement à un calcul autour d'une opération unitaire FEM où CO = 0 (température définie par l'utilisateur).

		UNIT OP:		2		METSIM		FAC					
		STREAM		7		TEMPERATURE		900		T 0			
						ENTHALPY:		2487481.685		2176680.646			
						PRESSURE:		96.614		1			
						SWITCHES:		1		99			
Element	Element	ELEMMOLE	ELEMGRAM	PROPOSED	SELECTED	METSIM	FACT	FACT	FACT	FACT	FACT	FACT	FACT
Number	Name			SPECIES	SPECIES	PHASE	SPECIE	WEIGH	WEIGH	WT. FRACTION	MOLES	MOLE FRAC.	HEATS
										(WTFRAC)	(MOLES)	(MLFRAC)	(HEATS)
1	H	0	0	804	804	1	S PbS	0	0	0	0	0	0
6	C	0	0	588	840	1	Cu2S	0	0	0	0	0	0
7	N	0	0	823	823	1	ZnS	0	0	0	0	0	0
8	O	1.125042179	17.99999984	647	840	1	Cu3As	0	0	0	0	0	0
16	S	0.208660532	6.690908605	743	743	1	SnO2	0	0	0	0	0	0
26	Fe	1.08E-03	6.05E-02	758	758	1	Sb2O3	0	0	0	0	0	0
28	Ni	0	0	712	712	1	CdS	0	0	0	0	0	0
29	Cu	5.111472456	324.8136287	726	850	1	In2O3	0	0	0	0	0	0
30	Zn	4.61E-03	0.301364003	614	614	1	ZnO	0	0	0	0	0	0
33	As	1.803097133	135.090904	635	635	1	ZnFe2O4	0	0	0	0	0	0
34	Se	1.72E-02	1.360455016	526	526	1	FeO	0	0	0	0	0	0
47	Ag	0.76187251	82.18181832	527	527	1	Fe2O3	0	0	0	0	0	0
48	Cd	0.078597973	8.610454785	721	721	1	CdSe	0	0	0	0	0	0
49	In	5.44E-02	6.240909017	765	765	1	Cu2Sb	0	0	0	0	0	0
50	Sn	0.356866619	42.36363833	538	538	1	FeS	0	0	0	0	0	0
51	Sb	1.680044805	204.545455	579	579	1	CuO	0	0	0	0	0	0
81	Tl	2.82E-03	0.576817998	580	580	1	Cu2O	0	0	0	0	0	0
82	Pb	68.27320873	14146.20885	587	587	1	CuS	0	0	0	0	0	0
83	Bi	0.109840672	22.95454421	608	608	1	CuFeS2	0	0	0	0	0	0
				719	719	1	Cd3As2	0	0	0	0	0	0
				679	679	1	As2Se3	0	0	0	0	0	0
				642	642	1	As2S2	0	0	0	0	0	0
				643	643	1	As2S3	0	0	0	0	0	0
				638	638	1	As2O3	0	0	0	0	0	0
				794	794	1	PbO	0	0	0	0	0	0
				708	844	1	CdO	0	0	0	0	0	0
				770	770	1	InSb	0	0	0	0	0	0
				744	744	1	SnS	0	0	0	0	0	0
				742	742	1	SnO	0	0	0	0	0	0
				523	523	1	Fe2N	0	0	0	0	0	0
				576	836	1	Cu	0	0	0	0	0	0
				637	637	1	As	0	0	0	0	0	0
				793	851	1	Pb	0	0	0	0	0	0
				612	612	1	Zn	0	0	0	0	0	0
				519	519	1	Fe	0	0	0	0	0	0
				511	834	1	S	0	0	0	0	0	0
				808	808	1	PbSO4	0	0	0	0	0	0
				524	524	1	Fe4N	0	0	0	0	0	0
				496	496	3	H2O	0	0	0	0	0	0
				455	1097	5	Ag	82.181818	0	0	0	0	0
				447	1098	5	As	135.090909	0	0	0	0	0
				484	1099	5	Bi	22.954545	0	0	0	0	0
				459	1100	5	Cd	8.610455	0	0	0	0	0
				440	1101	5	Cu	324.813636	0	0	0	0	0
				428	1102	5	Fe	0.060454	0	0	0	0	0
				462	1103	5	S	6.240909	0	0	0	0	0
				862	1105	5	Pb	14146.20864	0	0	0	0	0
				863	1106	5	S	6.690909	0	0	0	0	0
				864	1107	5	Sb	204.545455	0	0	0	0	0
				865	1108	5	Se	1.360455	0	0	0	0	0
				866	1109	5	Sn	42.363636	0	0	0	0	0
				867	1110	5	Zn	0.301364	0	0	0	0	0
				868	1111	5	Tl	0.576818	0	0	0	0	0
				928	1112	6	S	0	0	0	0	0	0
				929	1113	6	Fe	0	0	0	0	0	0
				930	1114	6	Cu	0	0	0	0	0	0
				932	1116	6	Zn	0	0	0	0	0	0
				933	1117	6	Pb	0	0	0	0	0	0
				934	1118	6	As	0	0	0	0	0	0
				1015	1015	7	PbO	0	0	0	0	0	0
				1011	1011	7	FeO	0	0	0	0	0	0
				1018	1018	7	Cu2O	0	0	0	0	0	0
				2	2	8	H2	0	0	0	0	0	0
				11	11	8	CH4	0	0	0	0	0	0
				17	17	8	C2H6	0	0	0	0	0	0
				61	61	8	N2	0	0	0	0	0	0
				96	96	8	O	18	0	0	0	0	0
				99	99	8	O2	0	0	0	0	0	0
				102	102	8	H2O	0	0	0	0	0	0
				105	105	8	C	0	0	0	0	0	0
				107	107	8	CO2	0	0	0	0	0	0
				189	189	8	S2	0	0	0	0	0	0
				197	197	8	H2S	0	0	0	0	0	0
				244	244	8	SO2	0	0	0	0	0	0
				275	275	8	As4O6	0	0	0	0	0	0
				301	367	8	Cd	0	0	0	0	0	0
				306	369	8	CdS	0	0	0	0	0	0
				293	365	8	Cu	0	0	0	0	0	0
				313	313	8	InS	0	0	0	0	0	0
				322	322	8	SnO	0	0	0	0	0	0
				329	329	8	SnS	0	0	0	0	0	0
				332	332	8	Sb	0	0	0	0	0	0
				333	333	8	Sb2	0	0	0	0	0	0
				336	336	8	Sb4O6	0	0	0	0	0	0
				351	370	8	Pb	0	0	0	0	0	0
				354	354	8	PbO	0	0	0	0	0	0
				355	355	8	PbS	0	0	0	0	0	0
TOTAL:										15000.0002	0	0	0

Figure 5.4 : Valeurs de l'écoulement entrant l'opération unitaire 2 du modèle.

Une fois que les valeurs des variables DDE pour l'opération unitaire 2 sont entrées dans le fichier Excel, FactSage est alors, à son tour, amené à faire un calcul dans Equilib. À la fin du calcul, les résultats sont alors inscrits dans Excel (voir Annexe 8).

5.5 Étape 4 : Macro

Cette facette avancée de FactSage permet de faire travailler automatiquement le module Equilib et d'exécuter des commandes stockées dans un fichier de type macro (*.mac). Le processeur de la macro peut charger un fichier Equilib, calculer l'équilibre, stocker les résultats sous divers formats, et ainsi de suite. La macro est donc très utile pour traiter de longs et grands calculs sans intervention.

Afin de pouvoir créer une macro, il faut tout d'abord comprendre exactement l'objectif du projet. Dans le cas de la modélisation du CDF, l'interaction entre les logiciels FactSage et METSIM est primordiale. Puisque la base de données METSIM ne possède pas tous les composants nécessaires à l'élaboration du modèle, nous devons utiliser les bases de données de FactSage. L'utilisation d'une macro avec la fonction « OLE » (Object Linking and Embedding) est alors construite avec la collaboration de Christopher Bale permettant l'interaction de FactSage avec un fichier commun à METSIM, soit Excel.

« OLE » est une fonction avancée du programme de la macro qui permet l'enchaînement d'objets avec une feuille de travail Excel. Avec l'option « OLE », il est possible d'interagir avec une feuille Excel qui peut être déjà ouverte pour une autre application. La liste des variables est choisie à partir du fichier Excel et écrite dans la macro afin d'interagir avec les « DDE » de METSIM. Cette dernière étape de l'interface a été effectuée avec la collaboration de Christopher Bale.

CHAPITRE 6 : RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le modèle conçu dans ce projet a été construit de manière à pouvoir simuler de façon thermodynamique le procédé actuel du CDF. Par conséquent, quelques dispositions ont été prises de façon à pouvoir ajuster librement le modèle pour reproduire le plus précisément possible les opérations du CDF. Ces dispositions sont :

1. Le ratio du contrôleur sur l'écoulement du soufre liquide.
2. Température du plomb d'œuvre dans la boucle de refroidissement.
3. Température des différentes zones du CDF.
4. Les débits d'écoulements massiques des gouttières dans la boucle de refroidissement.
5. La proportion de la matte en contact avec la scorie.
6. La proportion de la scorie en contact avec le gaz de combustion.

Il est important de noter que la fonction principale du modèle n'est pas de fournir des informations opérationnelles exactes, mais plutôt d'organiser la chimie du CDF en un modèle logique qui peut être utilisé pour mieux comprendre le procédé et, finalement améliorer et optimiser les opérations de CDF.

En ce qui concerne la deuxième disposition, nous avons discuté dans un chapitre précédent, que la présence d'arsenic est essentielle afin d'obtenir une concentration

minimale de Cu dans le plomb. Cependant, à basse température, une petite variation de la composition du liquide modifie les propriétés de façon drastique et donc il est encore de nos jours, très difficile d'évaluer le comportement entre le cuivre et l'arsenic pour un alliage riche en plomb. Dans l'industrie du plomb, le plus grand souci reste encore la formation de Cu_3As dans le CDF. Toutefois, il a été démontré que la présence de soufre dans le procédé peut empêcher la formation de Cu_3As .

Afin de déterminer la quantité de soufre que l'on doit ajouter au procédé, un contrôleur est utilisé sur l'écoulement de soufre liquide. Le modèle est ensuite soumis, à l'aide de l'interface, à une série de calculs permettant la convergence du bilan de matière. Dans cette étape, le contrôleur est ajusté de façon à étudier une gamme de ratios entre 2.7/1 et 4/1. Le modèle est ainsi amené à produire des résultats optimaux et permettre au modèle de refléter les conditions exactes de fonctionnement du CDF. On constate finalement, après plusieurs convergences, qu'à un ratio massique de Cu/S d'environ 2.77/1, il n'y a premièrement aucune formation de Cu_3As dans le système, mais aussi que la concentration minimale de cuivre dans le CDF est atteinte. On peut donc affirmer, qu'avec la présence d'une certaine quantité constante de soufre, il est possible d'empêcher la formation d'un speiss à 370°C , comme le suggère Davey (Davey, 1963).

Les équations de la valeur SP et VF sont donc les suivantes où $SP = VF$:

$$SP = (e29 \text{ VEWT } s7) - 2.77 \times (e16 \text{ VEWT } s7)^*$$

*le débit massique du cuivre dans le « stream 7 » moins le débit massique du soufre dans le « stream 7 » multiplié par 2.77.

$$VF = 2.77 \times VSTR \text{ s17}^*$$

*le débit massique total du « stream 17 » multiplié par 2.77.

Ces deux équations sont alors inscrites dans la fenêtre des paramètres du contrôleur présent dans le modèle du CDF (voir Figure 3.3). Elles permettent ainsi de contrôler la quantité de soufre entrant dans la 3^e zone du CDF afin de maintenant le ratio massique Cu/S à 2.77/1 dans le système.

Afin de démontrer l'exactitude du modèle et sa reproductibilité, une simulation du modèle a été faite avec ratio massique constant Cu/S de 4/1. Nous avons donc changé les paramètres du contrôleur d'écoulement employé sur l'écoulement de soufre entrant dans le procédé afin d'obtenir ce nouveau ratio.

Le modèle est ensuite soumis de nouveau à une série de calculs jusqu'à la convergence du bilan de matière. La Figure 6.1 représente la fenêtre des paramètres pour l'écoulement des produits solides à 370°C. Comme le démontre la Figure 6.1, on constate qu'effectivement, pour un plus grand ratio, il y a formation de Cu_3As à 370°C, ce qui est en accord avec la théorie sur les opérations du CDF proposée par Toop (Toop, 1995).

Output Level	0	Design Factor	0	Maximum Flow	0
Box Number	0		0	Variables 1 2 3	0
Upward Solid from 1	SI	LI	M1	M3	
		M2	GC		
OK				Cancel	
Stream	Flow	Flow	Flow	Flow	Flow
1	3.3143585	0	0	0	0
2	0	0.1143703	0.1290946	0.3790643	0
3	0	0	0	0	0
4	0	0.0099038	0.0066997	0.0328249	0
5	0	0.4470561	0.5329252	1.4817044	0
6	0	0.2633291	0.1622737	0.8727673	0
7	0	0.1004420	0.1248938	0.3329009	0
8	0	0.0627138	0.0405760	0.2078561	0
9	3.3143585	0.0013055	0.0028818	0.0043271	0
10	1	0.0008789	0.0006549	0.0029131	0
11	370	0	0	0	0
12	370	0	0	0	0
13	698	0	0	0	0
14	96.614	0	0	0	0
15	14.012676	0	0	0	0
16	0	0	0	0	0
17	1	0	0	0	0
18	2.5679783	0	0	0	0
19	0.1620152	0	0	0	0
20	9.7209123	0	0	0	0
21	0.5832547	0	0	0	0
22	0.5832547	0	0	0	0
23	0.3432907	0	0	0	0
24	0.3432907	0	0	0	0
25	0	0	0	0	0
26	0	0	0	0	0
27	0	0	0	0	0
28	0	0	0	0	0
29	0	0	0	0	0
30	0	0	0	0	0
31	0	0	0	0	0
32	0	0	0	0	0
33	0	0	0	0	0
34	0	0	0	0	0
35	0	0	0	0	0
36	0	0	0	0	0
37	0	0	0	0	0
38	0	0	0	0	0
39	0	0	0	0	0
40	0	0	0	0	0
41	0	0	0	0	0
42	0	0	0	0	0
43	0	0	0	0	0
44	0	0	0	0	0
45	0	0	0	0	0
46	0	0	0	0	0
47	0	0	0	0	0
48	0	0	0	0	0
49	0	0	0	0	0
50	0	0	0	0	0
51	0	0	0	0	0
52	0	0	0	0	0
53	0	0	0	0	0
54	0	0	0	0	0
55	0	0	0	0	0
56	0	0	0	0	0
57	0	0	0	0	0
58	0	0	0	0	0
59	0	0	0	0	0
60	0	0	0	0	0
61	0	0	0	0	0
62	0	0	0	0	0
63	0	0	0	0	0
64	0	0	0	0	0
65	0	0	0	0	0
66	0	0	0	0	0
67	0	0	0	0	0
68	0	0	0	0	0
69	0	0	0	0	0
70	0	0	0	0	0
71	0	0	0	0	0
72	0	0	0	0	0
73	0	0	0	0	0
74	0	0	0	0	0
75	0	0	0	0	0
76	0	0	0	0	0
77	0	0	0	0	0
78	0	0	0	0	0
79	0	0	0	0	0
80	0	0	0	0	0
81	0	0	0	0	0
82	0	0	0	0	0
83	0	0	0	0	0
84	0	0	0	0	0
85	0	0	0	0	0
86	0	0	0	0	0
87	0	0	0	0	0
88	0	0	0	0	0
89	0	0	0	0	0
90	0	0	0	0	0
91	0	0	0	0	0
92	0	0	0	0	0
93	0	0	0	0	0
94	0	0	0	0	0
95	0	0	0	0	0
96	0	0	0	0	0
97	0	0	0	0	0
98	0	0	0	0	0
99	0	0	0	0	0
100	0	0	0	0	0

Figure 6.1 : Fenêtre des produits solides du CDF à 370°C.

Notons que les débits d'écoulements massiques des gouttières dans la boucle de refroidissement ont aussi été obtenus après convergence du modèle. Les valeurs obtenues sont de 502.37 tonnes/hr et 120.36 tonnes/hr (voir Annexe 9 pour les écoulements par « stream »), ce qui est très proche des valeurs calculées (508.85 tonnes/hr et 126.88 tonnes/hr). De plus, on constate que la formation de matte dans le système est d'environ 0.634 tonne/hr pour un total de 15.22 tonnes/jour. D'après les documents fournis par Teck Cominco, la quantité de matte produite par jour est

normalement autour 16 tonnes/jour. Un bilan de matière a aussi été effectué pour les éléments du système et les résultats sont montrés en Annexe 9.

En raison de la grande variation quotidienne du fonctionnement du CDF, des valeurs moyennes de la campagne d'échantillonnage pour la journée du 12 juillet 2005 et du rapport quotidien sont utilisées (voir Annexe 10).

Les Tableaux 6.1 à 6.4 représentent respectivement les valeurs obtenues par la simulation de l'interface (voir Annexe 9), les valeurs quotidiennes enregistrées par l'usine et les valeurs moyennes de la campagne d'échantillonnage. La différence absolue des éléments Pb, Cu, S et As a été calculé en prenant la moyenne des valeurs quotidiennes enregistrées par l'usine et les valeurs moyennes de la campagne d'échantillonnage.

Tableau 6.1 : Comparaison des valeurs obtenues par l'interface avec les valeurs mesurées lors de la campagne d'échantillonnage pour la cuve de refoulement.

Élément	Ag	As	Bi	Cd	Cu	Sb	Se	Sn	Tl	Zn	In	S	O	Pb
Valeurs de la campagne d'échantillonnage (tuyau)	0.636	0.833	0.748	0.001	0.055	1.392	<0.009	0.217	0.003	<0.002	<0.010	<0.005	0.120	95.9
Valeurs enregistrées par l'usine	-	-	-	-	0.070	-	-	0.230	-	-	-	-	-	-
Valeurs de l'interface	0.570	0.848	0.002	0.043	0.091	1.372	0.009	0.208	0.004	0.001	0.030	0.003	0.088	96.500
Différence absolue pour Pb, Cu, As et S	-	0.015	-	-	0.029	-	-	-	-	-	-	0	-	0.600

Tableau 6.2 : Comparaison des valeurs obtenues par l'interface avec les valeurs mesurées lors de la campagne d'échantillonnage pour la cuve de circulation.

Élément	Ag	As	Bi	Cd	Cu	Sb	Se	Sn	Tl	Zn	In	S	O	Pb
Valeurs de la campagne d'échantillonnage (tuyau)	0.623	0.846	0.835	0.001	0.051	1.400	<0.009	0.222	0.003	<0.002	<0.010	<0.005	0.120	95.9
Valeurs de la campagne d'échantillonnage (disque)	0.613	0.870	0.748	0.002	0.074	1.425	<0.009	0.229	0.004	<0.002	<0.010	<0.005	0.120	95.9
Valeurs enregistrées par l'usine	-	-	-	-	0.070	-	-	0.230	-	-	-	-	-	-
Valeurs de l'interface	0.567	0.849	0.194	0.044	0.091	1.374	0.009	0.211	0.004	0.001	0.031	0.003	0.090	96.500
Différence absolue pour Pb, Cu, As et S	-	0.019	-	-	0.026	-	-	-	-	-	-	0	-	0.600

Tableau 6.3 : Comparaison des valeurs obtenues par l'interface avec les valeurs mesurées lors de la campagne d'échantillonnage pour la cuve de retour.

Élément	Ag	As	Bi	Cd	Cu	Sb	Se	Sn	Tl	Zn	In	S	O	Pb
Valeurs de la campagne d'échantillonnage (tuyau)	0.574	0.801	0.794	0.001	0.052	1.333	0.009	0.222	0.003	<0.002	<0.010	<0.005	0.120	96.1
Valeurs de la campagne d'échantillonnage (disque)	0.586	0.827	0.728	0.001	0.067	1.425	0.009	0.219	0.003	<0.002	<0.010	<0.005	0.120	96.0
Valeurs enregistrées par l'usine	-	-	-	-	0.070	-	-	0.230	-	-	-	-	-	-
Valeurs de l'interface	0.567	0.849	0.194	0.044	0.091	1.374	0.009	0.211	0.004	0.001	0.031	0.003	0.090	96.500
Différence absolue pour Pb, Cu, As et S	-	0.035	-	-	0.028	-	-	-	-	-	-	0	-	0.452

Tableau 6.4 : Comparaison des valeurs obtenues par l'interface avec les valeurs mesurées lors de la campagne d'échantillonnage pour le « button melter ».

Élément	Ag	As	Bi	Cd	Cu	Sb	Se	Sn	Tl	Zn	In	S	O	Pb
Valeurs de la campagne d'échantillonnage (tuyau)	0.608	0.861	0.749	0.002	0.075	1.431	<0.009	0.224	0.003	<0.002	<0.010	<0.005	0.120	95.9
Valeurs enregistrées par l'usine	-	-	-	-	0.070	-	-	0.230	-	-	-	-	-	-
Valeurs de l'interface	0.570	0.848	0.002	0.043	0.091	1.372	0.009	0.208	0.004	0.001	0.030	0.003	0.088	96.500
Différence absolue pour Pb, Cu, As et S	-	0.013	-	-	0.019	-	-	-	-	-	-	0	-	0.598

On note, dans un premier temps, que les valeurs obtenues par l'interface pour les principaux éléments étudiés (Pb, Cu, S et As) dans le plomb à une température autour de 370°C, reproduisent bien les valeurs mesurées lors de la campagne d'échantillonnage ainsi que les valeurs enregistrées par l'usine. Toutefois, on note que dans tous les résultats, la concentration du cuivre est légèrement supérieure à celle mesurée. Comme on le sait, le CDF reste, de jour en jour, une opération très fluctuante, ce qui peut expliquer cette différence de composition pour le cuivre. Les valeurs enregistrées par la compagnie pour l'année 2005, ont été fournies à titre confidentiel et démontrent que, dans certains cas, la concentration de cuivre dans le plomb peut excéder 0.23 %. De plus, les valeurs fournies pour l'année 2005 ont démontré, qu'à plus de 168 fois sur 991 échantillons, la teneur en cuivre dans le plomb liquide dépasse, 0.08 %.

Parmi les études faites jusqu'à ce jour sur le système ternaire Cu-Pb-S à basse température, celle proposée par Davey (Davey, 1963) semble en bon accord avec les valeurs obtenues avec l'interface. La Figure 6.2 représente les concentrations de Cu et S dans le plomb pour des températures allant de 337°C à 720°C (Davey, 1963). Différentes expériences ont été menées avec des concentrations différentes de Pb, Cu et S afin de reproduire les frontières limites des phases des Figures 4.3 et 6.3. Cependant, puisqu'aucune expérience dans l'étude proposée par Davey (Davey, 1963), n'a été effectuée pour des concentrations semblables à celles obtenues par l'interface, nous avons donc extrapolé linéairement les valeurs de Cu et S. Ainsi,

pour une valeur de Cu de 0.091 % (valeur obtenue par la simulation de l'interface) dans le plomb à une température de 370°C, on constate que cette valeur se retrouve dans la partie non calculée par les expériences de Davey (Davey, 1963). En prenant un repère entre les expériences 41 et 55, on peut donc lire qu'une telle concentration de Cu dans le système correspond à une concentration d'environ 0.0015 % de S, ce qui se rapproche encore une fois des résultats que nous avons obtenus par la simulation de l'interface, soit de 0.003 %.

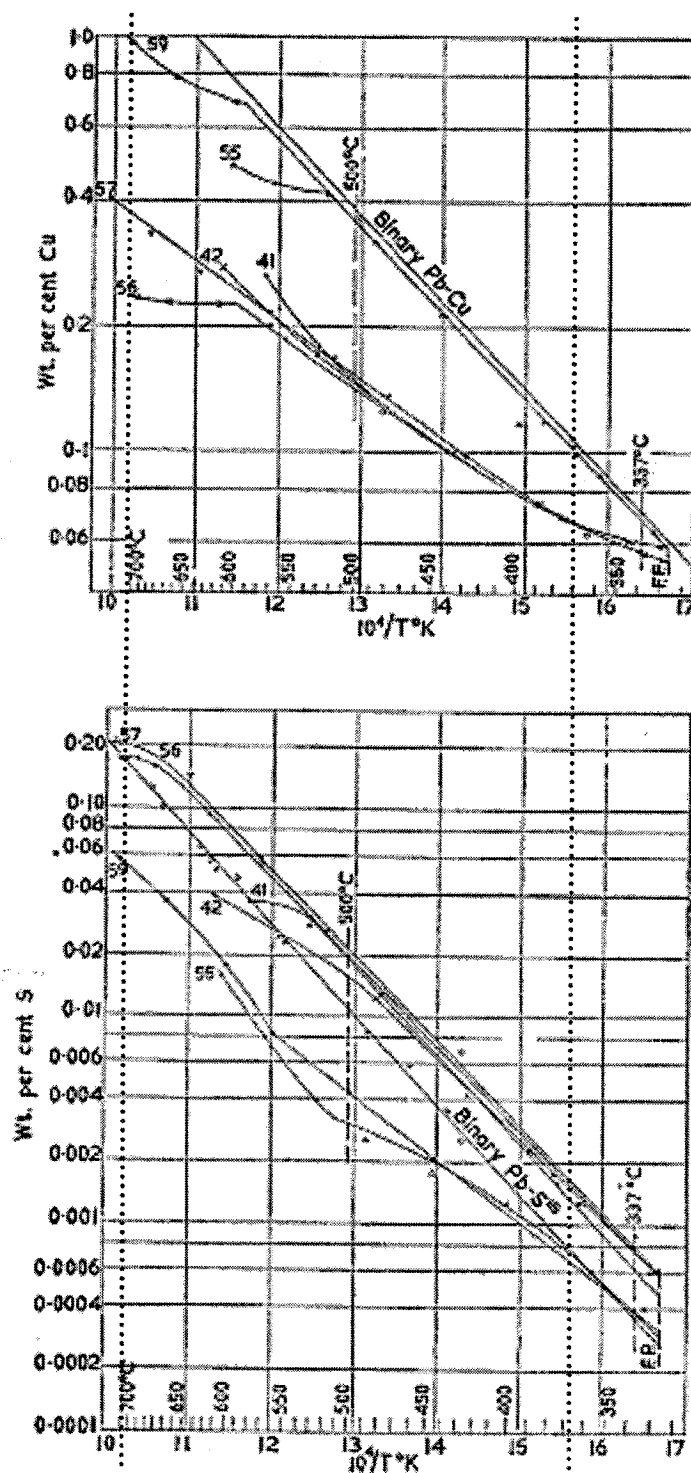


Figure 6.2 : Solubilité du plomb et du cuivre dans le système Pb-Cu-S.

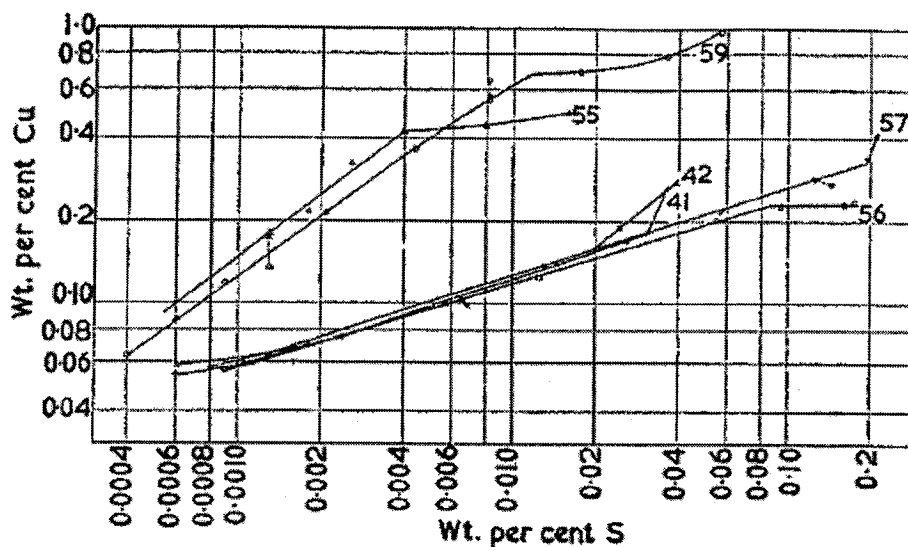


Figure 6.3 : Solubilité du cuivre et du soufre dans le plomb (Davey, 1963).

De plus, cette estimation peut être appuyée par la Figure 4.3 où l'on constate, qu'effectivement, pour une température de 370°C, une concentration de 0.091 % de Cu correspond à une concentration d'environ 0.0015 % de S.

Pour ce qui est des valeurs de la composition de la matte, les valeurs mesurées lors de la campagne d'échantillonnage correspondent aux valeurs de composition de l'écoulement sortant de la zone supérieure du bain de plomb dans le CDF, soit le « CDF matte/slag ». Les valeurs mesurées correspondent donc à un mélange de matte et de scorie. Dans le cas de la matte, seules les concentrations des principaux éléments de la matte (Cu, Pb, As et S) sont d'intérêts pour ce projet. Le Tableau 6.5 représente les valeurs obtenues par l'interface, les valeurs quotidiennes enregistrées

par l'usine et les valeurs moyennes de la campagne d'échantillonnage la matte à 720°C.

Tableau 6.5 : Comparaison des valeurs obtenues par l'interface avec les valeurs mesurées lors de la campagne d'échantillonnage pour la matte.

Élément	As	Cu	S	Pb
Valeurs de la campagne d'échantillonnage-matte	0.770	44.200	16.310	35.100
Valeurs enregistrées par l'usine-matte	-	43.000	-	36.400
Valeurs de l'interface-matte	1.190	45.200	14.180	38.513
Différence absolue pour Pb, Cu, As et S	0.420	1.600	2.130	2.763
Valeurs de l'interface-plomb	0.781	0.984	0.066	95.570

On remarque encore une fois, que les valeurs obtenues pour la matte, par l'interface, semblent bien reproduire les valeurs mesurées. Encore une fois, la Figure 6.2 représente les valeurs obtenues par Davey (Davey, 1963) pour des expériences menées avec des concentrations différentes de Pb, Cu et S qui permettent de reproduire les frontières limites des phases des Figures 17 et 29. Ainsi, sur la Figure 6.2, pour une température de 720°C, température à laquelle la matte et le plomb sont en équilibre, on remarque que pour une valeur moyenne de 0.98 % de Cu dans le plomb (valeur obtenue par simulation de l'interface), on obtient une valeur de S d'environ 0.06 % (ligne violette).

On note cependant que, sur la Figure 4.2, Moffat et Willis (Moffat et Willis, 1975) proposent pour une valeur de 45.2 % de Cu dans la matte à 720°C, une concentration d'environ 0.085 % de Cu dans le plomb à cette même température, ce qui est

légèrement au-dessous de notre valeur (0.098 %). Cette différence peut être due à la présence d'autres éléments tels que l'arsenic dans la matte susceptible de changer les concentrations de cuivre. De plus, il faut rappeler que le CDF est une opération très fluctuante, ce qui peut expliquer cette différence de composition pour le cuivre.

Enfin, dans l'étude proposée par Moffat et Willis (Moffat et Willis, 1975), on remarque sur la Figure 4.3 que pour une matte avec 45.2 % de Cu à 720°C (valeur obtenue par la simulation de l'interface), la valeur de la concentration du Cu dans le plomb liquide est approximativement de 0.1 % après un refroidissement jusqu'à 370°C, ce qui est encore une fois, très près de la valeur obtenue par la simulation de l'interface (0.091 %).

De ces observations, on peut donc affirmer deux choses. Dans un premier temps, que les valeurs obtenues par l'interface, pour une température de 720°C sont concluantes, mais aussi que les zones à 370°C et 720°C du CDF procèdent bien sous équilibre. Néanmoins, il est important de noter que l'étape de décuivrage est une opération discontinue (« batch process ») et donc l'hypothèse d'un régime permanent représente de très loin la réalité. Toutefois, puisque ce projet consiste principalement à construire un modèle thermodynamique, cette hypothèse peut être utilisée dans la limite des cas où seuls des calculs thermochimiques sont faits.

CHAPITRE 7 : CONCLUSION

L'objectif de ce travail a été, dans un premier temps, de préparer une campagne d'échantillonnage chez Teck Cominco pour analyser les principaux paramètres reliés au procédé de décuivrage continu. Afin d'établir un profil de température dans le CDF et la boucle de refroidissement, des mesures de température de l'alliage de plomb ont été faites à plusieurs endroits dans le CDF. De plus, une autre série de mesures a été effectuée permettant ainsi de fournir une analyse chimique de l'alliage de plomb. Avec l'aide de ces deux séries d'échantillonnage, un modèle thermodynamique expérimental du CDF a été construit avec METSIM afin de comprendre les opérations complexes du fourneau à décuivrage continu et aussi étudier le comportement des éléments tels que le Pb, Cu, S et As dans les différentes phases présentes dans le CDF à des températures entre 370°C et 920°C.

Notons que le modèle conçu dans ce projet a été construit de manière à pouvoir simuler de façon thermodynamique le procédé actuel du CDF. Puisque le CDF est une opération qui varie constamment, quelques dispositions ont été prises de façon à pouvoir ajuster librement le modèle pour reproduire le plus précisément possible les opérations du CDF. On reconnaît alors que le modèle suggéré dans ce projet comporte un certain nombre de limitations quant à son utilisation et constitue une représentation très simple du CDF dans lequel les effets de cinétique et de transfert de masse ne sont pas spécifiquement étudiés. Quelques hypothèses dont celle de régime

permanent ont dû être mises en place, limitant de cette façon, l'application du modèle à une fin purement thermochimique. De plus, les températures des différentes zones du CDF ainsi que le ratio massique Cu/S ont été identifiés comme étant les paramètres ayant un impact significatif sur l'efficacité du CDF et ces paramètres ont aussi été ajustés afin de reproduire au mieux les opérations du CDF chez Teck Cominco.

A priori, il est donc très difficile, à ce stade, d'utiliser ce modèle (avec l'interface) pour une simulation dynamique. Toutefois, le développement d'un modèle thermodynamique du CDF permettra à Teck Cominco de prédire le comportement d'impuretés telles que l'arsenic dans le procédé du CDF et d'utiliser l'interface pour simuler d'autres procédés présents dans l'élaboration du plomb chez Teck Cominco (ex. : haut fourneau KIVCET).

Puisque le principal module utilisé dans le modèle du CDF dans METSIM (FEM) ne permet pas encore de faire des calculs d'équilibre pour un procédé ayant des phases aussi complexes, une interface a alors été développée permettant à METSIM d'utiliser les bases de données et le module Equilib de FactSage pour effectuer des calculs d'équilibre. Cette étape a pu être réalisée grâce à la collaboration de Christopher Bale (CRCT, FactSage) et John Bartlett (METSIM). La stratégie de l'interface consiste à faire appel au module Equilib pour chaque calcul autour d'une

opération unitaire du modèle de METSIM par l'intermédiaire de quatre options de calcul. Jusqu'à ce jour, deux options sont fonctionnelles. Ces options sont :

- 1- Option 1 : Équilibre Isothermique (température des produits fixe)
- 2- Option 2 : Équilibre Adiabatique (enthalpie des produits fixe)

Les deux autres options, proposées par la stratégie de l'interface sont aussi fonctionnelles, mais elles restent encore à être améliorées pour les phases de solutions. Ces options sont :

- 3- Option 3 : METSIM propose une température et FactSage retourne une enthalpie.
- 4- Option 4 : METSIM propose une enthalpie et FactSage retourne une température.

Avec les bases de données du logiciel FactSage, le comportement et la distribution des éléments Pb, Cu, S et As dans la matte et le plomb à des températures entre 370°C et 920°C ont été étudiés. Les valeurs obtenues par la simulation de l'interface ont été comparées avec les valeurs de la littérature et les valeurs de la campagne d'échantillonnage. Il a été démontré, que dans la plupart des cas, les propriétés thermodynamiques de ces éléments dans le CDF sont reproductibles et précises. On peut ainsi conclure que l'utilisation de l'interface et du modèle proposé dans le cadre de ce projet ont permis non seulement de caractériser les opérations du CDF, mais

aussi de mieux comprendre le comportement thermodynamique de certains éléments dans ces opérations.

Jusqu'à ce jour, l'utilisation d'une interface entre les logiciels FactSage et METSIM consiste en une première tentative concluante permettant de coupler FactSage avec un quelconque logiciel de simulation de procédé. De plus, cette interface aura sans doute comme impact des retombées économiques très importantes pour les deux logiciels METSIM et FactSage.

Dans tous les cas, le modèle a contribué à étudier les questions clés des opérations du CDF. Ce mémoire de maîtrise permettra à Teck Cominco de passer en revue des projets de faisabilité et de calibrer le modèle afin de contrôler au mieux les opérations du CDF tout en étudiant le comportement des éléments Pb, Cu, S et As. De plus, le modèle permettra à Teck Cominco dans les prochaines années d'ajouter des valeurs significatives à leur procédé de décuivrage continu, mais aussi de répondre à un certain nombre de questions pouvant être susceptibles de provoquer des changements favorables pour la rentabilité des opérations. Finalement, le modèle suggéré pourra aussi être utilisé pour simuler et projeter les effets d'améliorations possibles sur le CDF déjà existant. Ainsi, les principaux avantages du modèle sont entre autres sa capacité à tenir compte de la multiplicité des facteurs qui influencent le comportement et l'exécution du CDF.

Afin d'améliorer le modèle et l'interface, quelques travaux futurs sont suggérés. Effectivement, il a été longtemps démontré qu'une exposition excessive au cadmium produit des effets défavorables sur la santé des travailleurs autour du CDF. D'un autre côté, le cadmium apprécie actuellement un marché très ferme pour l'usage des batteries rechargeables cadmium-nickel. Des batteries de Ni-Cd sont utilisées dans une variété de petits appareils, y compris les appareils photo, brosses à dents électriques, et ainsi de suite, mais le grand marché croissant est présentement pour les ordinateurs portables. Ainsi, le cadmium constitue un élément très important du procédé et il serait alors intéressant, de proposer une optimisation du cadmium dans la matte afin comprendre le comportement du cadmium dans les opérations du CDF pour les différentes températures étudiées dans ce projet (370°C et 920°C). Avec une optimisation complète du cadmium, il sera donc possible de déterminer, grâce à l'interface, la distribution du cadmium entre les phases de matte et de plomb.

De plus, il a aussi été démontré que le marché pour l'indium connaît un essor considérable comme matière première pour un nombre de technologies en développement dont le plus important, celui pour les affichages sur écran plat. Les marchés pour ces affichages sur écran plat grondent, en particulier pour les moniteurs d'ordinateur et les télévisions. Jusqu'à présent, il n'y a eu encore aucune tentative concluante permettant d'optimiser l'indium dans la phase de matte. L'élaboration d'une optimisation complète de l'indium pour le CDF permettrait alors de mieux

prédire le comportement de cet élément et ainsi proposer un moyen d'extraire l'indium du procédé afin de le vendre et ainsi fructifier les revenus de la compagnie.

Finalement, le développement dans un prochain temps des options 3 et 4 de la stratégie de l'interface pour les solutions permettrait de produire un bilan énergétique et ainsi contrôler et analyser les pertes et gains de chaleur dans les différents écoulements du modèle.

RÉFÉRENCES

- AZAKAMI, T., HINO, M. 1986. "Thermodynamic studies on behavior of arsenic in copper smelting". *Metallurgical Review of MMIJ*. 3:3. 72-86.
- AZAKAMI, T., HINO, M., YAZAWA, A. 1979. "The liquid miscibility gap and the distribution of silver between speiss and metallic lead in the lead-iron-arsenic, lead-copper-arsenic and lead-iron-copper-arsenic systems at 1200°C". *Canadian Metallurgical Quarterly*. 18:4. 389-394.
- AZUMA, K., GOTO, S., TAKEBE, N. 1970. "Thermodynamic studies of lead sulfide in copper mattes.". *Nippon Kogyo Kaishi*. 86:984. 211-216.
- BABCOCK, A.R. et al. 1998. "Preparation and start-up of Cominco's new lead smelter". *Zinc and Lead Processing*. 795-809.
- BALE, C. et al., 2002. FACTSAGE 5.4.1. CALPHAD. (Logiciel), www.factsage.com.
- BARTLETT, J. METSIM. (Logiciel), www.metsim.com.

- BLANKS, R.F., WILLIS, G.M. 1961. "Equilibria between lead, lead sulphide and copper sulphide and the decopperising of lead with sulphur". *Physical Chemistry Process Metallurgy*. 991-1028.
- CHAUSSIN, C., HILLY, G. 1968. "*Métallurgie*". Paris : Éd. Dunod. 246 p.
- D'ODORICO, C.A., RICHARDS, G.G. 1996. "*A thermodynamic process model of the continuous drossing furnace version 1.0*". Rapport, Trail, Canada: Teck Cominco.96PR21.
- DAVEY, T.R.A. 1963. "Phase systems concerned with the copper drossing of lead". *Institution of Mining and Metallurgy*. 678:553-620.
- DAVEY, T.R.A. 1979. "The physical chemistry of lead refining". *Proc. World Symp. Metall. Environ. Control*. 477-507.
- DAVEY, T.R.A. 1980. "Decoppering of lead and hard lead by stirring with sulfur and pyrites". *Australasian Institute of Mining and Metallurgy*. 23:301-312.
- DESSUREAULT, Y. 1993. "*Modélisation thermodynamique du smeltage du plomb dans un haut fourneau*". Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal.

DICE, C.M.E.AL. 1936. "Drosses in lead smelters". *Trans. Amer. Inst. Mining Met.* 121:127-159.

ETTLER, V. 2000. "*Étude du potentiel polluant de rejets anciens et actuels de la métallurgie du plomb dans le district de Příbram (République tchèque)*". 341 p.
Thèse de doctorat, Orléans et Charles de Prague.

GILCHRIST, J.D. 1989. "*Extraction metallurgy*". Oxford : Éd. Pergamon Press.
431 p.

GILL, C.B. 1980. "*Nonferrous extractive metallurgy*". New York : Éd. John Wiley & Sons. 346 p.

GOTO, S., OGAWA, O. 1982. "Miscibility gap of the ternary lead-copper-sulfur system". *Nippon Kogyo Kaishi*. 98:1132. 513-516.

GOTO, S., OGAWA, O. 1983. "Isothermal sections of the ternary copper-lead-sulfur system in the temperature range 600-1200°C". *Nippon Kogyo Kaishi*. 99:1148. 921-924.

GUERTLER, W., LANDAU, G. 1934. "The system copper-lead-sulphur". *Metall und Erz*. 31:169-179.

INTERNATIONAL LEAD AND ZINC STUDY GROUP.

<http://www.ilzsg.org/default.htm> (Page consultée le 6 février 2006)

MATYAS, A.G. 1977. "Metallurgy of lead-copper dross smelting". *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. 86:190-194.

MCNICOL, J.H. 1963. "The development of a continuous copper drossing process for lead bullion". *Proc. Australas. Inst. Min. Metall.* 207:53-73.

MOFFAT, R.J., WILLIS, G.M. 1975. "Copper-lead-sulfur system at high temperatures and its application to continuous copper drossing". *Pap. South Aust. Conf., Australas. Inst. Min. Metall.* A:167-185.

PERRY, R.H., GREEN, D.W. 1997. "*Perry's chemical engineers' handbook*". New York: Éd. McGraw Hill.

POLLARD, D.M. 1979. "Phases formed during sulfur treatment of lead". *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. 88:131-132.

RESSOURCES NATURELLES CANADA. Le plomb. http://www.nrcan-rncan.gc.ca/inter/index_f.html (Page consultée le 6 février 2006).

RESSOURCES NATURELLES CANADA. Production des principaux minéraux du Canada. http://mmsd1.mms.nrcan.gc.ca/mmsd/data/default_f.asp (Page consultée le 6 février 2006)

TECK COMINCO. <http://www.teckcominco.com/> (Page consultée le 6 février 2006)

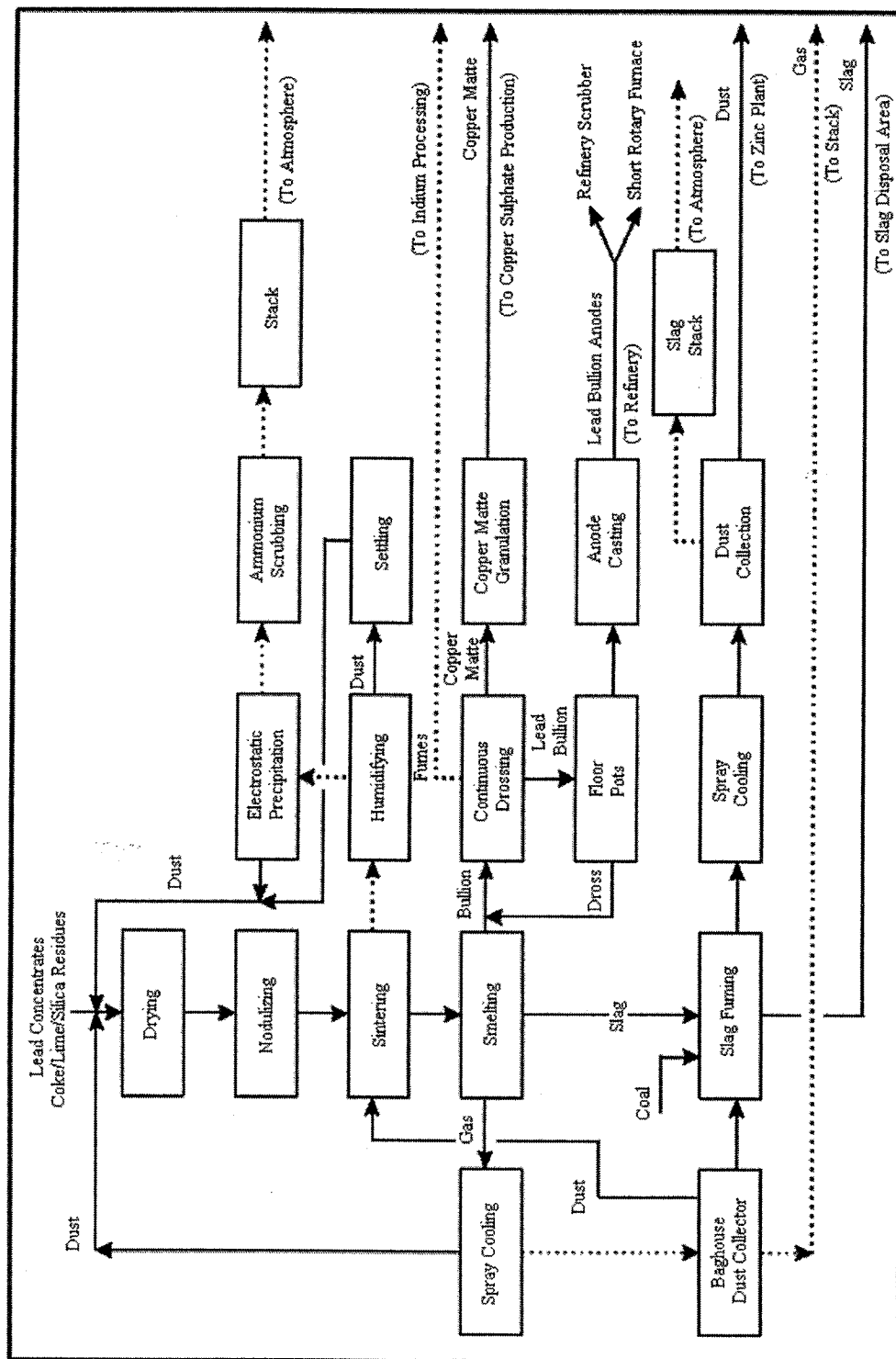
TECK COMINCO2. <http://www.teckcominco.com/operations/trail/production.htm/> (Page consultée le 6 février 2006)

TOOP, G.W. 1995. "*Continuous dressing furnace theory*". Rapport, Trail, Canada: Teck Cominco.

WILLIS, G.M. 1971. "Refining metals with sulphur". *Proceedings - Australasian Institute of Mining and Metallurgy*. 237:11-21.

ANNEXES

Annexe 1 : Schéma des opérations de plomb chez Teck Cominco.



Annexe 2 : Résultats de la campagne d'échantillonnage.

a) Échantillonnage par disque.

1- Composition du plomb dans le « button melter ».

Sample ID	Ag	As	Bi	Cd	Cu	Sb	Se	Sn	Tl	Zn	In	S	O	Pb
	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t
CD02-20050713-5229	5900	8400	6600	16	700	15000	<90	2200	36	<20	<100	<50	1200	958905
CD02-20050713-5230	6100	8700	6400	16	740	15000	<90	2400	<30	<20	<100	<50	1200	959892
CD02-20050713-5230	6000	8600	8600	15	750	14000	<90	2200	33	<20	<100	<50	1200	956949
CD02-20050713-5231	6000	8400	8400	17	750	14000	<90	2300	32	<20	<100	<50	1200	958541
CD02-20050713-5231	6100	8500	8000	17	770	14000	<90	2200	32	<20	<100	<50	1200	959037
CD02-20050713-5232	6100	8400	8000	16	720	14000	<90	2100	32	<20	<100	<50	1200	958919
CD02-20050713-5232	6300	8900	7800	17	740	14000	<90	2200	30	<20	<100	<50	1200	959372
CD02-20050713-5233	6100	8800	8100	16	750	14000	<90	2200	32	<20	<100	<50	1200	958249
CD02-20050713-5233	6100	8600	7500	16	760	14000	<90	2200	32	<20	<100	<50	1200	959140
CD02-20050713-5234	6200	8500	7700	16	770	14000	<90	2200	33	<20	<100	<50	1200	959129
CD02-20050713-5234	6000	8500	7300	17	770	15000	<90	2300	35	<20	<100	<50	1200	959517
CD02-20050713-5235	5900	8600	7200	17	760	14000	<90	2200	34	<20	<100	<50	1200	958717
CD02-20050713-5235	6100	9000	6900	17	780	15000	<90	2300	33	<20	<100	<50	1200	960128
CD02-20050713-5236	6200	8300	7000	17	760	14000	<90	2200	36	<20	<100	<50	1200	958305
CD02-20050713-5236	6000	8700	7300	16	750	14000	<90	2200	32	<20	<100	<50	1200	959729
Pourcentage massique moyen:	0.608	0.861	0.749	0.002	0.075	1.431	<0.009	0.224	0.003	<0.002	<0.010	<0.005	0.120	95.902

2- Composition du plomb dans la coulée de plomb provenant du haut fourneau KIVCET.

Sample ID	Ag	As	Bi	Cd	Cu	Sb	Se	Sn	Tl	Zn	In	S	O	Pb
	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t
CD02-20050713-5261	6100	8600	1400	620	21000	14000	95	3100	39	20	420	470	1200	942933
CD02-20050713-5261	6000	9000	1400	670	22000	14000	90	3200	36	20	440	520	1200	941421
CD02-20050713-5262	6300	9500	1300	620	22000	14000	90	2900	38	20	430	420	1200	941180
CD02-20050713-5262	5100	9100	1200	630	22000	13000	90	2900	37	20	410	430	1200	943881
CD02-20050713-5263	5700	8500	1300	490	17000	13000	90	2800	40	20	390	360	1200	949108
CD02-20050713-5263	5900	9100	1300	580	20000	13000	90	3000	37	20	400	440	1200	944931
CD02-20050713-5264	5400	7500	1400	450	14000	13000	94	3000	40	20	400	330	1200	952163
CD02-20050713-5264	5600	9700	1300	680	25000	13000	96	2900	40	20	450	480	1200	939530
CD02-20050713-5265	4800	10000	1300	680	28000	13000	90	2600	38	20	430	430	1200	937406
CD02-20050713-5265	5300	9300	1300	660	26000	13000	90	2700	38	20	400	490	1200	939497
CD02-20050713-5266	5600	9600	1300	620	24000	13000	91	2800	44	20	440	460	1200	940821
CD02-20050713-5266	5300	8800	1400	630	22000	14000	90	3000	41	20	450	470	1200	942595
CD02-20050713-5267	5100	8700	1300	580	21000	13000	90	2700	39	20	430	420	1200	945417
CD02-20050713-5267	5500	9800	1300	680	28000	14000	90	2800	38	20	440	490	1200	935637
CD02-20050713-5268	5400	7500	1400	470	16000	14000	90	2900	41	20	410	350	1200	950216
CD02-20050713-5268	4900	10000	1300	590	23000	13000	90	2700	39	20	450	450	1200	942257
CD02-20050713-5269	5400	8000	1300	510	20000	14000	90	2700	36	20	410	390	1200	945941
CD02-20050713-5269	5600	8900	1300	610	24000	14000	90	2800	42	20	410	470	1200	940555
CD02-20050713-5270	5600	9500	1400	660	26000	14000	90	2800	40	20	460	520	1200	937705
CD02-20050713-5270	5300	7800	1300	500	19000	13000	90	2800	38	20	420	390	1200	948139
CD02-20050713-5271	5700	9300	1400	600	25000	14000	90	2800	38	20	440	550	1200	938854
CD02-20050713-5271	5200	9900	1400	780	31000	13000	90	2800	36	23	470	660	1200	933429
CD02-20050713-5272	5600	9000	1400	550	21000	14000	90	2800	38	20	430	420	1200	943447
CD02-20050713-5272	5700	9300	1400	580	22000	14000	90	3000	42	20	420	460	1200	941783
CD02-20050713-5273	5500	8400	1400	540	20000	14000	90	2800	37	20	430	510	1200	945070
CD02-20050713-5273	5700	8500	1400	510	19000	14000	90	2800	38	20	420	600	1200	945720
CD02-20050713-5274	5600	9800	1300	640	25000	13000	90	2800	37	20	430	490	1200	939588
CD02-20050713-5274	5200	9700	1300	680	27000	14000	90	2800	40	20	430	510	1200	937025
CD02-20050713-5275	5900	9300	1500	520	21000	14000	90	2900	36	20	420	410	1200	942700
CD02-20050713-5275	5500	9200	1500	570	23000	14000	90	2800	38	20	410	470	1200	941197
CD02-20050713-5276	5400	8800	1500	500	19000	14000	97	2900	35	20	410	420	1200	945713
CD02-20050713-5276	4400	8900	1400	530	21000	14000	90	2800	34	20	430	390	1200	944804
Pourcentage massique moyen :	0.548	0.903	0.136	0.059	2.231	1.363	0.009	0.285	0.004	0.002	0.043	0.046	0.120	94.300

3- Composition du plomb dans la cuve de circulation.

Sample ID	Ag	As	Bi	Cd	Cu	Sb	Se	Sn	Tl	Zn	In	S	O	Pb
	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t
CD02-20050713-5253	6000	8600	6600	14	650	14000	90	2300	36	<20	<100	<50	1200	960338
CD02-20050713-5253	6100	9000	6600	14	630	15000	90	2300	37	<20	<100	<50	1200	958857
CD02-20050713-5254	6300	9100	8600	16	770	14000	90	2300	33	<20	<100	<50	1200	957419
CD02-20050713-5254	6200	8700	8600	17	780	14000	90	2300	37	<20	<100	<50	1200	957904
CD02-20050713-5255	6200	8900	8100	17	810	15000	90	2400	35	<20	<100	<50	1200	957076
CD02-20050713-5255	6300	8900	8300	17	770	14000	90	2300	38	<20	<100	<50	1200	957913
CD02-20050713-5256	6100	8600	8100	16	680	15000	90	2300	36	<20	<100	<50	1200	957706
CD02-20050713-5256	6100	9100	8000	16	690	15000	90	2300	38	<20	<100	<50	1200	957294
CD02-20050713-5257	6100	8500	7300	17	800	14000	90	2300	36	<20	<100	<50	1200	959485
CD02-20050713-5257	5900	8200	7300	18	790	14000	90	2300	33	<20	<100	<50	1200	959997
CD02-20050713-5258	6100	8700	7300	17	780	14000	90	2300	34	<20	<100	<50	1200	959307
CD02-20050713-5258	5900	8500	6900	16	760	14000	90	2300	34	<20	<100	<50	1200	960128
CD02-20050713-5259	6000	8700	7200	16	750	14000	90	2200	35	<20	<100	<50	1200	959637
CD02-20050713-5259	5900	8200	6800	17	780	14000	90	2300	36	<20	<100	<50	1200	960505
CD02-20050713-5260	6600	8800	7200	15	690	14000	90	2200	35	<20	<100	<50	1200	958998
CD02-20050713-5260	6200	8700	6700	15	690	14000	90	2200	33	<20	<100	<50	1200	960000
Pourcentage massique moyen :	0.613	0.870	0.748	0.002	0.074	1.425	0.009	0.229	0.004	<0.002	0.010	<0.005	0.120	95.900

4- Composition du plomb dans la cuve de retour.

Sample ID	Ag g/t	As g/t	Bi g/t	Cd g/t	Cu g/t	Sb g/t	Se g/t	Sn g/t	Tl g/t	Zn g/t	In g/t	S g/t	O g/t	Pb g/t
CD02-20050713-5237	5700	8200	6600	15	680	14000	90	2300	35	<20	<100	<50	1200	961006
CD02-20050713-5237	6100	8900	6800	14	650	15000	90	2300	32	<20	<100	<50	1200	958742
CD02-20050713-5238	5800	8400	8300	15	680	15000	90	2300	35	<20	<100	<50	1200	958008
CD02-20050713-5238	6100	8500	8400	15	680	15000	90	2300	34	<20	<100	<50	1200	957509
CD02-20050713-5239	6000	8600	7800	16	660	15000	90	2300	32	<20	<100	<50	1200	958130
CD02-20050713-5239	6000	8400	8000	15	640	14000	90	2200	34	<20	<100	<50	1200	959248
CD02-20050713-5240	6300	8900	8200	14	650	14000	90	2200	33	<20	<100	<50	1200	958241
CD02-20050713-5240	6200	9100	8400	15	660	15000	90	2300	32	<20	<100	<50	1200	956831
CD02-20050713-5241	5500	7600	6900	16	770	14000	90	2200	34	<20	<100	<50	1200	961518
CD02-20050713-5241	5900	8600	7300	16	740	14000	90	2200	33	<20	<100	<50	1200	959749
CD02-20050713-5242	5800	8200	7000	15	670	15000	90	2200	33	<20	<100	<50	1200	959620
CD02-20050713-5242	5900	8200	7000	15	650	15000	90	2200	33	<20	<100	<50	1200	959540
CD02-20050713-5243	5500	7500	6500	15	640	13000	90	2200	35	<20	<100	<50	1200	963148
CD02-20050713-5243	5100	7000	5600	13	530	12000	90	1800	30	<20	<100	<50	1200	966464
CD02-20050713-5244	5900	8100	6700	15	660	14000	90	2000	36	<20	<100	<50	1200	961127
CD02-20050713-5244	6000	8100	6900	15	680	14000	90	2100	30	<20	<100	<50	1200	960713
Pourcentage massique moyen :	0.586	0.827	0.728	0.001	0.067	1.425	0.009	0.219	0.003	<0.002	<0.010	<0.005	0.120	95.997

b) Échantillonnage à l'aide d'un tuyau d'acier.

5- Composition du plomb dans la cuve de refoulement.

Sample ID	Ag g/t	As g/t	Bi g/t	Cd g/t	Cu g/t	Sb g/t	Se g/t	Sn g/t	Tl g/t	Zn g/t	In g/t	S g/t	O g/t	Pb g/t
CD02-20050713-5222	5800	8300	9500	13	460	14000	< 90	2200	30	< 20	< 100	< 50	1200	953001
CD02-20050713-5222	5900	8600	9700	17	500	14000	< 90	2100	34	< 20	< 100	< 50	1200	957681
CD02-20050713-5223	7700	8800	8200	11	520	15000	< 90	2400	34	< 20	< 100	< 50	1200	950644
CD02-20050713-5223	6300	7800	7500	14	630	13000	< 90	2000	33	< 20	< 100	< 50	1200	961255
CD02-20050713-5225	7100	8500	7300	15	550	14000	< 90	2200	34	< 20	< 100	< 50	1200	953608
CD02-20050713-5225	7100	8600	7200	10	370	14000	< 90	2100	32	< 20	< 100	< 50	1200	959116
CD02-20050713-5226	6800	8600	7000	14	580	14000	< 90	2100	33	< 20	< 100	< 50	1200	954179
CD02-20050713-5226	6700	8400	6700	18	760	14000	< 90	2200	32	< 20	< 100	< 50	1200	959722
CD02-20050713-5227	6400	8300	6700	12	420	13000	< 90	2200	32	< 20	< 100	< 50	1200	956207
CD02-20050713-5227	5300	8100	6800	13	480	14000	< 90	2200	34	< 20	< 100	< 50	1200	961605
CD02-20050713-5228	5800	8500	6700	23	840	14000	< 90	2100	35	< 20	< 100	< 50	1200	955304
CD02-20050713-5228	5400	7500	6400	13	510	14000	< 90	2200	31	< 20	< 100	< 50	1200	962478
Pourcentage massique moyen :	0.636	0.833	0.748	0.001	0.055	1.392	0.009	0.217	0.003	<0.002	<0.010	<0.005	0.120	95.900

6- Composition du plomb dans la cuve de circulation.

Sample ID	Ag g/t	As g/t	Bi g/t	Cd g/t	Cu g/t	Sb g/t	Se g/t	Sn g/t	Tl g/t	Zn g/t	In g/t	S g/t	O g/t	Pb g/t
CD02-20050713-5209	6100	8300	11000	11	400	14000	<90	2100	34	<20	<100	<50	1200	956849
CD02-20050713-5209	6600	8600	11000	11	360	14000	<90	2100	<30	<20	<100	<50	1200	956125
CD02-20050713-5210	6600	8800	8600	16	670	14000	<90	2400	37	<20	<100	<50	1200	957661
CD02-20050713-5210	6400	8300	8400	16	660	14000	<90	2300	34	<20	<100	<50	1200	958690
CD02-20050713-5211	6100	7900	8100	13	510	14000	<90	2200	36	<20	<100	<50	1200	959934
CD02-20050713-5211	6200	8500	8400	12	520	14000	<90	2300	34	<20	<100	<50	1200	958800
CD02-20050713-5212	6000	8200	7800	8	330	14000	<90	2200	34	<20	<100	<50	1200	960228
CD02-20050713-5212	6400	8600	8100	7	310	14000	<90	2300	34	<20	<100	<50	1200	959049
CD02-20050713-5213	5900	8300	7000	19	570	14000	<90	2200	35	<20	<100	<50	1200	960765
CD02-20050713-5213	6000	8400	7200	11	360	14000	<90	2000	37	<20	<100	<50	1200	960779
CD02-20050713-5214	6300	8600	7300	15	610	14000	<90	2300	37	<20	<100	<50	1200	959638
CD02-20050713-5214	6100	9000	7300	22	810	14000	<90	2200	33	<20	<100	<50	1200	959327
Pourcentage massique moyen:	0.623	0.846	0.835	0.001	0.051	1.400	0.009	0.222	0.003	<0.002	<0.010	<0.005	0.120	95.900

7- Composition du plomb dans la cuve de retour.

Sample ID	Ag g/t	As g/t	Bi g/t	Cd g/t	Cu g/t	Sb g/t	Se g/t	Sn g/t	Tl g/t	Zn g/t	In g/t	S g/t	O g/t	Pb g/t
CD02-20050713-5215	6300	8400	10000	9	280	14000	<90	2200	34	<20	<100	<50	1200	957577
CD02-20050713-5215	6200	8500	9800	9	370	14000	<90	2100	33	<20	<100	<50	1200	957785
CD02-20050713-5216	5600	7900	8100	32	1100	13000	<90	2300	32	<20	<100	<50	1200	960312
CD02-20050713-5216	5000	7600	8100	12	490	13000	<90	2200	31	<20	<100	<50	1200	962314
CD02-20050713-5217	5400	8100	7900	6	120	13000	<90	2200	31	<20	<100	<50	1200	962032
CD02-20050713-5217	5700	7700	8000	10	580	13000	<90	2200	32	<20	<100	<50	1200	961576
CD02-20050713-5218	5800	6700	7500	13	610	12000	<90	2300	31	<20	<100	<50	1200	963842
CD02-20050713-5218	5400	7700	7300	9	460	13000	<90	2100	32	<20	<100	<50	1200	962796
CD02-20050713-5219	6200	7200	7400	13	520	13000	<90	2300	32	<20	<100	<50	1200	962135
CD02-20050713-5219	5600	8200	7000	16	650	13000	<90	2100	31	<20	<100	<50	1200	962203
CD02-20050713-5220	5700	8700	6900	12	500	14000	<90	2300	37	<20	<100	<50	1200	960649
CD02-20050713-5220	6000	9400	7300	14	560	15000	<90	2300	32	<20	<100	<50	1200	958193
CD02-20050713-5221	6000	8400	6900	14	620	14000	<90	2200	32	<20	<100	<50	1200	960634
CD02-20050713-5221	5800	8300	6800	12	480	14000	<90	2200	35	<20	<100	<50	1200	961173
Pourcentage massique moyen:	0.574	0.801	0.794	0.001	0.052	1.333	0.009	0.222	0.003	<0.002	<0.010	<0.005	0.120	96.100

Annexe 3 : Évaluation du débit massique minimal du plomb d'oeuvre dans les gouttières pour avoir un régime d'écoulement turbulent.

Le nombre de Reynolds est donné par la formule : $Re = \frac{\rho v D_h}{\mu}$

Où ρ est la masse volumique ($\rho = 11344 \text{ kg/m}^3$ pour le plomb), v est la vitesse du fluide en écoulement, μ est la viscosité ($\mu = 2,3 \text{ cP} = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s}$ pour le plomb d'oeuvre) et D_h est le diamètre hydraulique de la section d'écoulement donné par la

$$\text{formule : } D_h = \frac{4 \times \text{Section}}{\text{Périmètre mouillé}} = \frac{4S}{P_{\text{mouillé}}}$$

Sachant que le débit massique est donné par la formule :

$$Q_{\text{mas}} = \rho v S = \frac{\rho v P_{\text{mouillé}} D_h}{4}$$

$$\text{Nous avons donc : } Re = \frac{4 Q_{\text{mas}}}{P_{\text{mouillé}} \mu}$$

$$\text{Le débit massique est donc donné par la formule : } Q_{\text{mas}} = \frac{Re P_{\text{mouillé}} \mu}{4}$$

Calcul du débit massique minimum ($Q_{\text{mas min}}$) pour avoir un écoulement turbulent ($Re=4000$ au début du régime turbulent).

- Pour la gouttière en U :

$$P_{mouill\acute{e}} = 0,07 \times 2 + 0,38 = 0,52 \text{ m}$$

$$Q_{mas \text{ min}} = \frac{\text{Re } P_{mouill\acute{e}} \mu}{4} = \frac{4000 \times 0,52 \times 2,3 \cdot 10^{-3}}{4} = 1,196 \text{ kg / s} = 4,30 \text{ tonnes / h}$$

- Pour la gouttière en V :

$$P_{mouill\acute{e}} = 0,252 \text{ m}$$

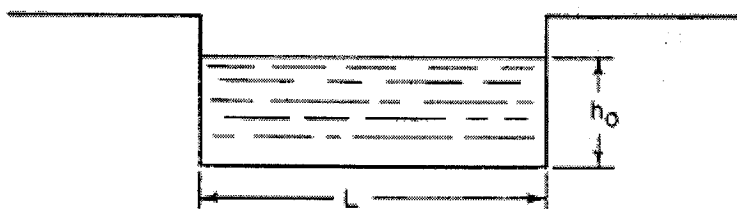
$$Q_{mas} = \frac{\text{Re } P_{mouill\acute{e}} \mu}{4} = \frac{4000 \times 0,252 \times 2,3 \cdot 10^{-3}}{4} = 0,580 \text{ kg / s} = 2,08 \text{ tonnes / h}$$

Annexe 4 : Calcul des débits massiques des gouttières de sortie.

a) Pour une gouttière rectangulaire (sortant de la cuve de refroidissement) :

$$q = 0.415(L - 0.2h_0)h_0^{1.5} \sqrt{2g}$$

Où q , L , h_0 et g représentent le débit volumique, la longueur de la crête, la hauteur de la crête et l'accélération gravitationnelle.



Les données pour la gouttière sont:

$$L = 0.38\text{m}$$

$$h_0 = 0.07\text{m}$$

$$g = 9.81\text{m/s}^2$$

$$q = 0.415(0.38 - 0.2(0.07))0.07^{1.5} \sqrt{(2 \times 9.81)}$$

$$q = 0.415(0.366)0.01852\sqrt{(19.62)}$$

$$q = 0.002813\sqrt{(19.62)}$$

$$q = 0.01246\text{m}^3 / \text{s}$$

Avec une densité d'environ $11\,344\text{kg/m}^3$, le débit massique en tonne/hr est :

$$q = \left(\frac{0.01246\text{m}^3}{\text{s}}\right) \times \left(\frac{11344\text{kg}}{\text{m}^3}\right) \times \left(\frac{3600\text{s}}{\text{hr}}\right) \times \frac{\text{tonne}}{1000\text{kg}} = \frac{508.85\text{tonnes}}{\text{hr}}$$

a) Pour une gouttière triangulaire (sortant de la cuve de refoulement) :

$$q = \frac{(0.31h_0^{2.5} \sqrt{2g})}{\tan \phi} \quad [19]$$

Où q , h_0 , g et ϕ représentent respectivement le débit volumique, la hauteur de la crête, l'accélération gravitationnelle et l'angle extérieur de la crête.



Les données pour la gouttière sont:

$$h_0 = 0.0826\text{m}$$

$$g = 9.81\text{m/s}^2$$

$$\phi = 40.91 \text{ degrés}$$

$$q = \frac{(0.31(0.0826)^{2.5})\sqrt{2(9.81)}}{0.86666}$$

$$q = \frac{0.03106\text{m}^3}{\text{s}} \times \frac{11344\text{kg}}{\text{m}^3} \times \frac{3600\text{s}}{\text{hr}} \times \frac{\text{tonne}}{1000\text{kg}} = 126.88\text{tonnes / hr}$$

Annexe 5 : Diagrammes de phase pour les binaires Cu-Pb, Cu-S et Pb-S.

Diagramme de phase du système Cu-Pb

Base de données FSlead

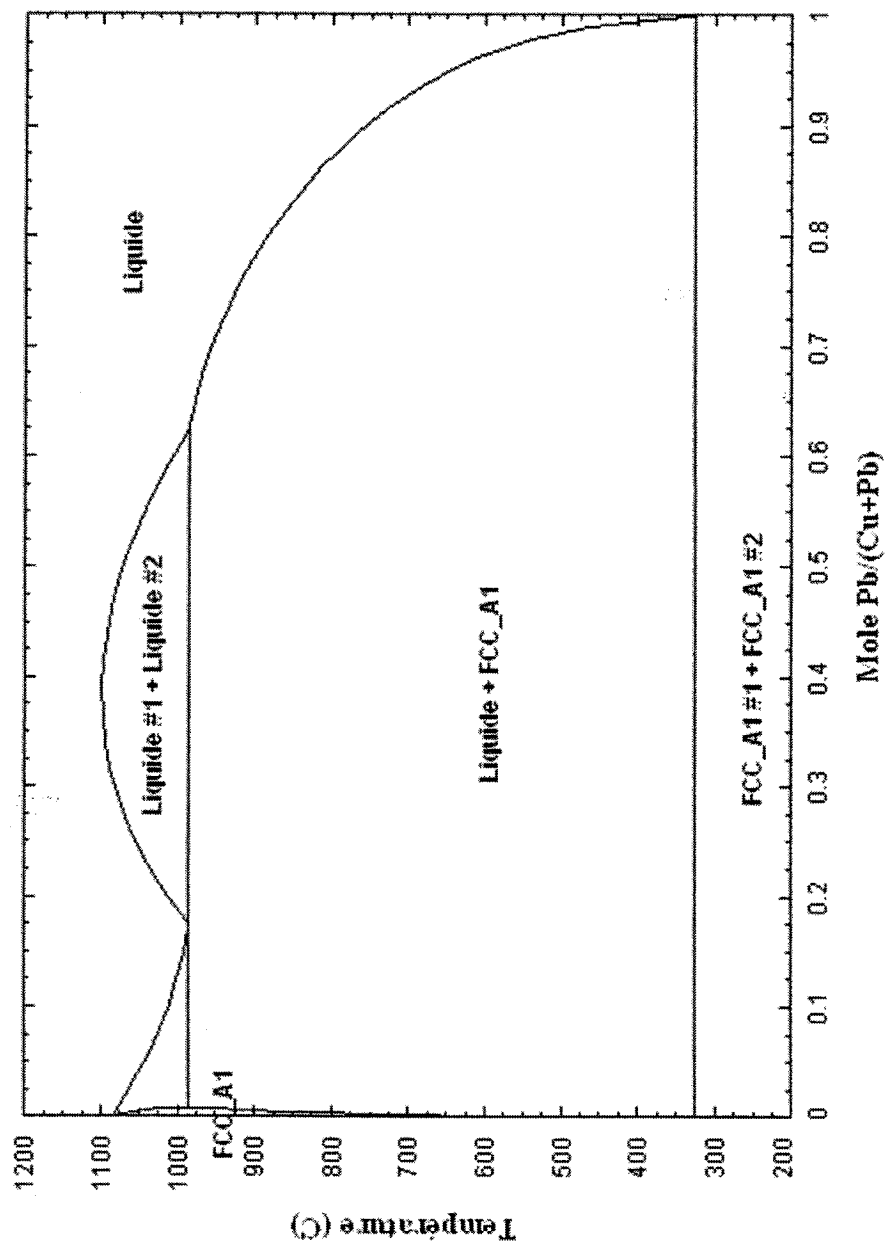
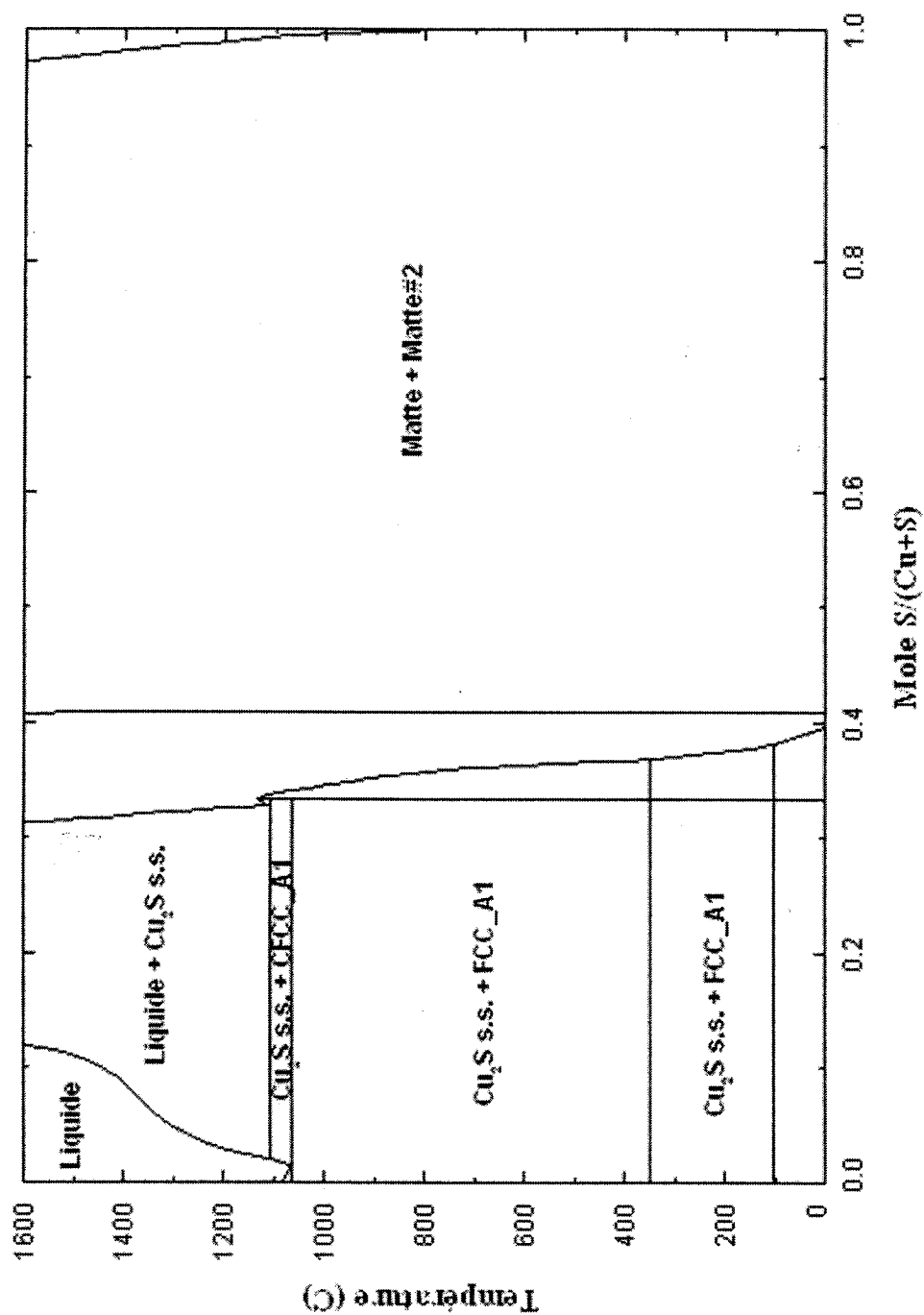


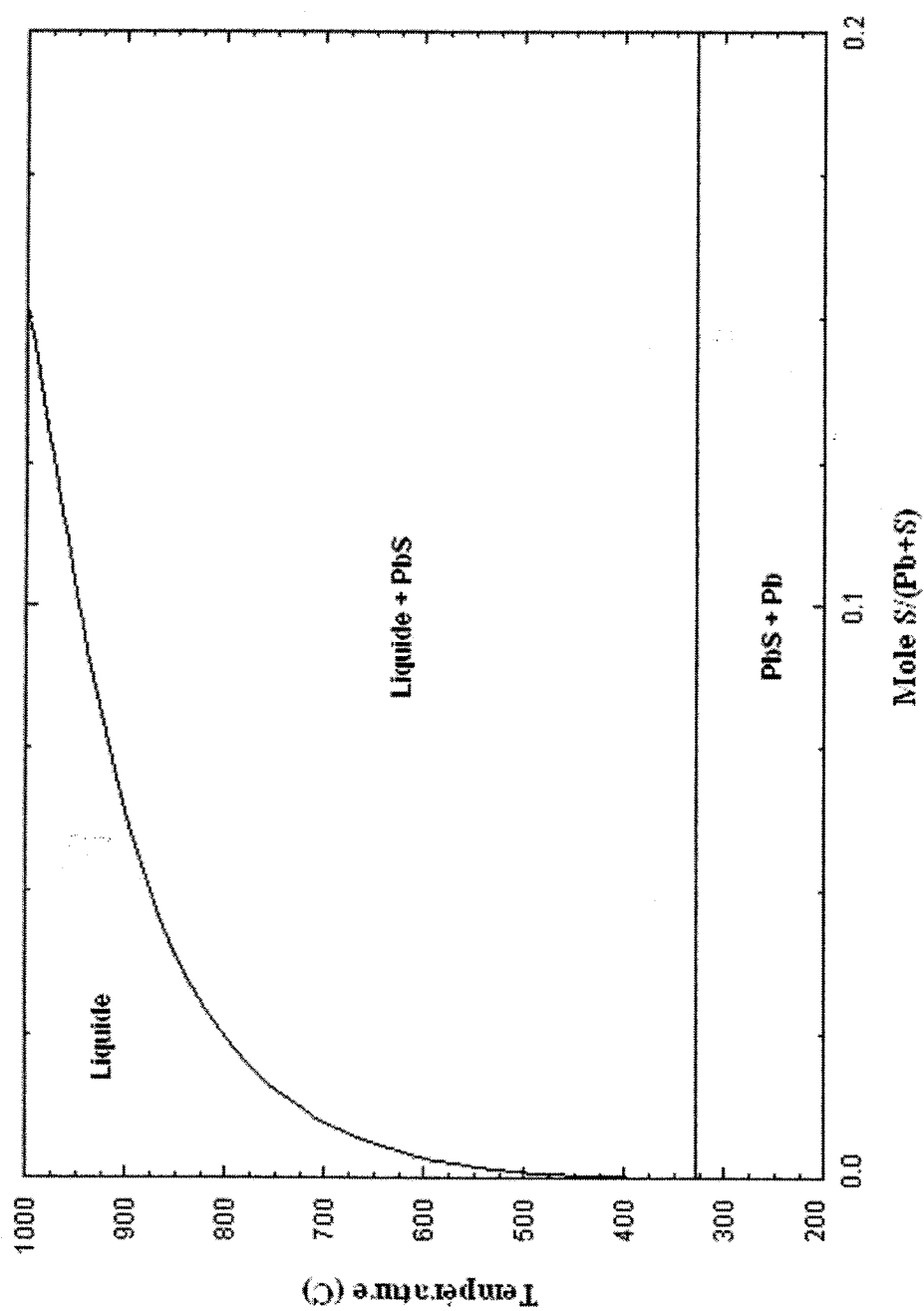
Diagramme de phase du système Cu-S

Bases de données *FTmisc-Cu2SA*, *FSlead* et *FTmisc-MAT*



Partie riche en Pb du diagramme de phase du système Pb-S

Base de donnée FS/lead



Annexe 6 : Compositions calculées pour les expériences à 720°C, 820°C et 920°C de Moffat et Willis (Moffat et Willis, 1975).

720°C	Metal (wt. %)			Matte (wt. %)			
	Cu	S	Pb	Pb	Cu	S	
	0.30	0.21	99.49	56.20	27.70	15.30	mesuré
	0.23	0.19	99.59	59.03	26.41	14.56	calculé
	0.30	0.20	99.50	55.30	28.70	15.40	mesuré
	0.24	0.17	99.58	58.04	27.31	14.65	calculé
	0.50	0.14	99.36	46.30	37.10	16.00	mesuré
	0.42	0.09	99.48	48.84	35.73	15.43	calculé
	0.71	0.10	99.19	39.00	44.10	16.50	mesuré
	0.64	0.06	99.31	40.95	42.96	16.10	calculé
	0.73	0.10	99.17	38.20	44.70	16.70	mesuré
	0.64	0.06	99.30	40.81	43.09	16.11	calculé
	0.75	0.09	99.16	36.60	46.00	16.90	mesuré
	0.68	0.05	99.27	39.73	44.07	16.20	calculé
	0.85	0.09	99.06	32.40	49.50	17.00	mesuré
	0.83	0.04	99.13	35.36	48.06	16.58	calculé

820°C

Metal (wt. %)			Matte (wt. %)			
Cu	S	Pb	Pb	Cu	S	
0.70	0.28	99.02	51.00	32.70	15.60	mesuré
0.549	0.185	99.266	54.494	30.784	14.723	calculé
0.85	0.23	98.92	45.30	37.70	15.90	mesuré
0.749	0.130	99.122	49.015	35.793	15.191	calculé
0.90	0.21	98.89	44.80	38.60	16.00	mesuré
0.789	0.122	99.089	48.035	36.69	15.275	calculé
1.00	0.18	98.82	40.00	42.80	16.50	mesuré
0.963	0.097	98.941	44.219	40.181	15.600	calculé
1.04	0.18	98.78	39.50	43.40	16.50	mesuré
1.002	0.092	98.906	43.435	40.897	15.667	calculé
1.17	0.15	98.68	36.80	46.00	16.60	mesuré
1.175	0.076	98.749	40.223	43.834	15.944	calculé
0.35	0.58	99.07	62.50	22.40	14.50	mesuré
0.270	0.396	99.334	65.447	20.816	13.736	calculé
0.90	0.20	98.90	45.30	37.80	16.00	mesuré
0.753	0.129	99.118	48.894	35.904	15.202	calculé
1.08	0.17	98.75	39.40	43.80	16.60	mesuré
1.018	0.090	98.892	43.122	41.184	15.694	calculé
0.91	0.21	98.88	43.70	40.00	16.00	mesuré
0.860	0.110	99.029	46.400	38.186	15.414	calculé
1.07	0.17	98.76	39.30	44.10	16.60	mesuré
1.034	0.089	98.877	42.801	41.478	15.722	calculé
1.15	0.16	98.69	36.30	46.60	16.60	mesuré
1.210	0.073	98.717	39.628	44.377	15.995	calculé
1.21	0.15	98.64	33.40	48.40	16.80	mesuré
1.313	0.067	98.621	37.936	45.922	16.142	calculé
1.28	0.13	98.59	31.50	50.70	17.00	mesuré
1.468	0.058	98.474	35.595	48.058	16.347	calculé
1.38	0.12	98.50	28.80	53.20	17.30	mesuré
1.631	0.512	98.318	33.369	50.086	16.545	calculé

920°C	Metal (wt. %)			Matte (wt. %)			
	Cu	S	Pb	Pb	Cu	S	
	0.90	0.49	98.61	58.30	26.30	14.50	mesuré
	0.619	0.361	99.020	60.711	25.357	13.933	calculé
	0.92	0.49	98.59	57.30	27.80	15.00	mesuré
	0.645	0.345	99.011	60.064	25.944	13.992	calculé
	1.42	0.27	98.31	47.10	36.90	15.70	mesuré
	1.154	0.179	98.667	50.020	35.106	14.874	calculé
	1.62	0.21	98.17	40.90	42.60	16.10	mesuré
	1.567	0.126	98.308	44.181	40.441	15.378	calculé
	1.45	0.26	98.29	43.40	39.50	16.00	mesuré
	1.294	0.157	98.549	47.872	37.068	15.060	calculé
	1.67	0.21	98.12	39.20	43.80	16.30	mesuré
	1.636	0.119	98.244	43.328	41.220	15.452	calculé
	1.25	0.31	98.44	48.40	35.60	15.70	mesuré
	1.038	0.202	98.760	51.959	33.334	14.707	calculé
	1.85	0.18	97.97	35.10	47.50	16.60	mesuré
	1.966	0.097	97.937	39.651	44.577	15.772	calculé
	1.98	0.16	97.86	31.80	50.10	16.80	mesuré
	2.235	0.083	97.682	37.060	46.940	16.000	calculé
	2.06	0.15	97.79	31.20	51.40	17.00	mesuré
	2.347	0.079	97.575	36.072	47.840	16.088	calculé
	2.30	0.12	97.58	26.9	55.20	17.20	mesuré
	2.870	0.063	97.067	32.034	51.516	16.450	calculé
	1.96	0.16	97.88	34.00	48.80	16.60	mesuré
	2.143	0.087	97.769	37.908	46.167	15.925	calculé

Annexe 7 : Liste complète des composants du fichier Equilib.

Code	Espèces	Base de données	Phase
2	H ₂ (g)	FACT53	gas
11	CH ₄ (g)	FACT53	gas
17	C ₂ H ₆ (g)	FACT53	gas
61	N ₂ (g)	FACT53	gas
98	O(g)	FACT53	gas
99	O ₂ (g)	FACT53	gas
102	H ₂ O(g)	FACT53	gas
105	CO(g)	FACT53	gas
107	CO ₂ (g)	FACT53	gas
189	S ₂ (g)	FACT53	gas
197	H ₂ S(g)	FACT53	gas
244	SO ₂ (g)	FACT53	gas
275	As ₄ O ₆ (g)	FACT53	gas
313	InS(g)	FACT53	gas
322	SnO(g)	FACT53	gas
329	SnS(g)	FACT53	gas
332	Sb(g)	FACT53	gas
333	Sb ₂ (g)	FACT53	gas
336	Sb ₄ O ₆ (g)	FACT53	gas
354	PbO(g)	FACT53	gas
355	PbS(g)	FACT53	gas
365	Cu(g)	TECK ¹	gas
367	Cd(g)	TECK ¹	gas
369	CdS(g)	TECK ¹	gas
370	Pb(g)	TECK ¹	gas
496	H ₂ O(liq)	FACT53	liquid

Code	Espèces	Base de données	Phase
519	Fe(s)	FACT53	bcc
523	Fe ₂ N(s)	FACT53	solid
524	Fe ₄ N(s)	FACT53	solid-a
526	FeO(s)	FACT53	wustite
527	Fe ₂ O ₃ (s)	FACT53	hematite
538	FeS(s)	FACT53	solid
579	CuO(s)	FACT53	tenorite
580	Cu ₂ O(s)	FACT53	solid
587	CuS(s)	FACT53	covellite
608	CuFeS ₂ (s)	FACT53	solid
612	Zn(s)	FACT53	solid
614	ZnO(s)	FACT53	zincite
623	ZnS(s)	FACT53	sphalarite
635	ZnFe ₂ O ₄ (s)	FACT53	solid
637	As(s)	FACT53	rhombohedral
638	As ₂ O ₃ (s)	FACT53	claudetite
642	As ₂ S ₂ (s)	FACT53	realgar
643	As ₂ S ₃ (s)	FACT53	orpiment
679	As ₂ Se ₃ (s)	FACT53	solid
712	CdS(s)	FACT53	greenocite
719	Cd ₃ As ₂ (s)	FACT53	solid
721	CdSe(s)	FACT53	solid
742	SnO(s)	FACT53	solid
743	SnO ₂ (s)	FACT53	cussit.ite
744	SnS(s)	FACT53	alpha_solid
758	Sb ₂ O ₃ (s)	FACT53	senarmo.te
765	Cu ₂ Sb(s)	FACT53	solid
770	InSb(s)	FACT53	solid
794	PbO(s)	FACT53	litharge_(red)
804	PbS(s)	FACT53	solid
808	PbSO ₄ (s)	FACT53	anglesite
834	S(s)	TECK ¹	orthorhombic
836	Cu(s)	TECK ¹	solid
840	'AsCu ₃ '(s)	TECK ^{1,2}	as.265cu.735<ga
844	CdO(s)	TECK ¹	solid
850	In ₂ O ₃ (s)	TECK ¹	s1
851	Pb(s)	TECK ¹	solid

Code	Espèces	Base de données	Phase
940	Cu ₂ S	FTmisc-Cu ₂ SA	ACu ₂ S-s.s.
1011	FeO	FToxid-SLAGA	Aslag-liq
1015	PbO	FToxid-SLAGA	Aslag-liq
1018	Cu ₂ O	FToxid-SLAGA	Aslag-liq
1097	Ag	LIQT-PbLq ³	Pb-liq
1098	As	LIQT-PbLq ³	Pb-liq
1099	Bi	LIQT-PbLq ³	Pb-liq
1100	Cd	LIQT-PbLq ³	Pb-liq
1101	Cu	LIQT-PbLq ³	Pb-liq
1102	Fe	LIQT-PbLq ³	Pb-liq
1103	In	LIQT-PbLq ³	Pb-liq
1105	Pb	LIQT-PbLq ³	Pb-liq
1106	S	LIQT-PbLq ³	Pb-liq
1107	Sb	LIQT-PbLq ³	Pb-liq
1108	Se	LIQT-PbLq ³	Pb-liq
1109	Sn	LIQT-PbLq ³	Pb-liq
1110	Zn	LIQT-PbLq ³	Pb-liq
1111	Tl	LIQT-PbLq ³	Pb-liq
1112	S	FTmisc-MATT	Matte
1113	Fe	FTmisc-MATT	Matte
1114	Cu	FTmisc-MATT	Matte
1116	Zn	FTmisc-MATT	Matte
1117	Pb	FTmisc-MATT	Matte
1118	As	FTmisc-MATT	Matte

¹ Base de données des composants purs construite pour Teck Cominco à partir des bases de données de FactSage.

² AsCu₃(s) provenant de la base de donnée FSlead.

³ Base de données construite pour Teck Cominco à partir de la base de données FSlead.

Annexe 8 : Résultat de l'interface pour un calcul isothermique autour de l'opération unitaire 2 (FEM).

				UNIT OP: 2		METSIM		FACT					
				STREAM: 7									
				TEMPERATURE:		900		900					
				ENTHALPY:		2487481.665		2293258.5					
				PRESSURE:		96.614		1					
				SWITCHES:		0		1					
Element	Element	ELEMMOLE	ELEMGRAM	PROPOSED FACT SPECIES	SELECTED FACT SPECIES	METSIM PHASE	FACT SPECIES	WEIGHT	WEIGHT	FACT WT. FRACTION (WTFRAC)	FACT MOLES (MOLES)	FACT MOLE FRAC. (MLFRAC)	FACT HEATS (HEATS)
1	H	0	0	804	804	1	PbS	0	0	0	0	0	0
6	C	0	0	588	940	1	Cu2S	0	0	0	0	0.5	0
7	N	0	0	623	623	1	ZnS	0	0	0	0	0	0
8	O	1.125042179	17.99999984	647	840	1	Cu3As	0	0	0	0	0	0
16	S	0.208660532	6.690908605	743	743	1	SnO2	0	53.75234307	0	0.356663596	0	-183699.9775
26	Fe	1.08E-03	6.05E-02	758	758	1	Sb2O3	0	31.60905922	0	0.10843655	0	-46620.4309
28	Ni	0	0	712	712	1	CdS	0	0	0	0	0	0
29	Cu	5.111472456	324.8136287	726	850	1	In2O3	0	7.42987972	0	0.026761013	0	-21833.20139
30	Zn	4.61E-03	0.301364003	614	614	1	ZnO	0	0.322801644	0	0.003963681	0	-1218.953286
33	As	1.803097133	135.0909041	635	835	1	ZnFe2O4	0	0.13010066	0	0.000539654	0	-550.374805
34	Se	1.72E-02	1.360455016	528	528	1	FeO	0	0	0	0	0	0
47	Ag	0.76187251	82.16181832	527	527	1	Fe2O3	0	0	0	0	0	0
48	Cd	0.076597973	8.610454762	721	721	1	CdSe	0	0	0	0	0	0
49	In	5.44E-02	6.240909017	765	765	1	Cu2Sb	0	0	0	0	0	0
50	Sn	0.358866619	42.36363633	538	538	1	FeS	0	0	0	0	0	0
51	Sb	1.680044805	204.545455	579	579	1	CuO	0	0	0	0	0	0
81	Ti	2.82E-03	0.576817998	580	580	1	Cu2O	0	0	0	0	0	0
82	Pb	68.27320873	14146.20865	587	587	1	CuS	0	0	0	0	0	0
83	Bi	0.109840672	22.95454421	608	608	1	CuFeS2	0	0	0	0	0	0
				719	719	1	Cd3As2	0	0	0	0	0	0
				679	679	1	As2Se3	0	0	0	0	0	0
				642	642	1	As2S2	0	0	0	0	0	0
				643	643	1	As2S3	0	0	0	0	0	0
				638	638	1	As2O3	0	0	0	0	0	0
				794	794	1	PbO	0	0	0	0	0	0
				708	844	1	CdO	0	0	0	0	0	0
				770	770	1	InSb	0	0	0	0	0	0
				744	744	1	SnS	0	0	0	0	0	0
				742	742	1	SnO	0	0	0	0	0	0
				523	523	1	Fe2N	0	0	0	0	0	0
				576	836	1	Cu	0	0	0	0	0	0
				637	637	1	As	0	0	0	0	0	0
				793	851	1	Pb	0	0	0	0	0	0
				612	612	1	Zn	0	0	0	0	0	0
				519	519	1	Fe	0	0	0	0	0	0
				511	834	1	S	0	0	0	0	0	0
				808	808	1	PbSO4	0	0	0	0	0	0
				524	524	1	Fe4N	0	0	0	0	0	0
				496	496	3	H2O	0	0	0	0	0	0
				455	1097	5	Ag	82.161818	82.161818	0.006513059	0.76187251	0.008769042	25110.57261
				447	1098	5	As	135.090909	135.090909	0.009082395	1.803097133	0.023167385	59428.31755
				484	1099	5	Bi	22.954545	22.954545	0.001539875	0.109840672	0.001411306	3620.241083
				459	1100	5	Cd	8.610455	8.610455	0.000577621	0.076597973	0.000984181	2524.594281
				440	1101	5	Cu	324.813636	324.813636	0.021789693	5.111472456	0.065675581	168469.1317
				428	1102	5	Fe	0.060454	0.000177882	1.1933E-08	3.18517E-06	4.09252E-08	0.104980035
				462	1103	5	In	6.240909	0.095510105	6.40717E-06	0.000831825	1.06878E-05	27.41612628
				862	1105	5	Pb	14146.20864	14146.20864	0.946879686	68.27320873	0.877219368	2250218.169
				863	1106	5	Se	6.690909	6.690909	0.000448851	0.208660532	0.002681009	6877.246991
				864	1107	5	Sb	204.545455	178.141155	0.011950364	1.463171704	0.018799798	48224.70798
				865	1108	5	Se	1.360455	1.360455	9.12843E-05	0.017229673	0.000221378	567.8731814
				866	1109	5	Sn	42.363636	0.024100802	1.61677E-06	0.000230323	2.60857E-06	6.691423196
				867	1110	5	Zn	0.301364	0.006890894	4.62267E-07	0.000105381	1.35401E-06	3.473270019
				868	1111	5	Ti	0.576818	0.576818	3.86951E-05	0.002822236	3.6262E-05	93.01815224
				928	1112	6	S	0	0	0	0	0.288411419	0
				929	1113	6	Fe	0	0	0	0	3.80344E-05	0
				930	1114	6	Cu	0	0	0	0	0.457593716	0
				932	1116	6	Zn	0	0	0	0	0.00035819	0
				933	1117	6	Pb	0	0	0	0	0.193328339	0
				934	1118	6	As	0	0	0	0	0.060270302	0
				1015	1015	7	PbO	0	0	0	0	0.902082977	0
				1011	1011	7	FeO	0	0	0	0	0.015459712	0
				1018	1018	7	Cu2O	0	0	0	0	0.041228656	0
				2	2	8	H2	0	0	0	0	0	0
				11	11	8	CH4	0	0	0	0	0	0
				17	17	8	C2H6	0	0	0	0	0	0
				81	81	8	N2	0	0	0	0	0	0
				98	98	8	O	18	0	0	0	3.85237E-13	0
				99	99	8	O2	0	0	0	0	4.40813E-10	0
				102	102	8	H2O	0	0	0	0	0	0
				105	105	8	CO	0	0	0	0	0	0
				107	107	8	CO2	0	0	0	0	0	0
				189	189	8	S2	0	0	0	0	1.40772E-08	0
				197	197	8	H2S	0	0	0	0	0	0
				244	244	8	SO2	0	0	0	0	0.076068723	0
				275	275	8	As4O6	0	0	0	0	0.013079581	0
				301	367	8	Cd	0	0	0	0	0.011885629	0
				306	389	8	CaS	0	0	0	0	3.13837E-09	0
				263	365	8	Cu	0	0	0	0	2.96038E-09	0
				313	313	8	InS	0	0	0	0	2.36563E-13	0
				322	322	8	SnO	0	0	0	0	2.6492E-08	0
				329	329	8	SnS	0	0	0	0	7.85356E-09	0
				332	332	8	Sb	0	0	0	0	1.35827E-07	0
				333	333	8	Sb2	0	0	0	0	2.47934E-07	0
				336	336	8	Sb4O6	0	0	0	0	0.897534709	0
				351	370	8	Pb	0	0	0	0	0.00069609	0
				354	354	8	PbO	0	0	0	0	0.000365574	0
				355	355	8	PbS	0	0	0	0	0.000268736	0
				TOTAL:			15000.0002	15000		78.32548153		2293258.638	

Annexe 9 : Valeurs obtenues par l'interface.

a) Bilan des éléments du système.

Continuous Dressing Furnace Model							
Elemental Balance							
STREAM	O 8	S 16	Fe 26	Cu 29	Zn 30	As 33	Se 34
Moist Air	0.789178	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000
Kivcet Feed	0.018000	0.0066909	0.0000605	0.3248136	0.0003014	0.1350909	0.0013605
17	0.000000	0.1109952	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000
Tramp Air	0.574270	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000
33	0.238881	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000
103	26.642961	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000
TOTAL IN	28.263280	0.1176861	0.0000605	0.3248136	0.0003014	0.1350909	0.0013605
Product Bullion	0.012294	0.0020211	0.0000329	0.0136408	0.0000992	0.1270833	0.0014121
Dross	0.005162	0.0006797	0.0000138	0.0000000	0.0000416	0.0000000	0.0000000
35	1.582438	0.0103056	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0014547	0.0000000
36	0.000054	0.0000000	0.0000000	0.0002151	0.0655781	0.0000000	0.0000000
37	26.648957	0.0976921	0.0000124	0.3114135	0.0001564	0.0082432	0.0000000
TOTAL OUT	28.248906	0.1106985	0.0000591	0.3252695	0.0658753	0.1367813	0.0014121
BALANCE	0.0143844	0.0069876	0.0000013	-0.000456	-0.065574	-0.001690	-0.000052
STREAM	Ag 47	Cd 48	Sn 50	Sb 51	Tl 81	Pb 82	Bi 83
Kivcet Feed	0.0821818	0.0086105	0.0423636	0.2045455	0.0005768	14.146209	0.0229545
TOTAL IN	0.0821818	0.0086105	0.0423636	0.2045455	0.0005768	14.146209	0.0229545
Product Bullion	0.0845831	0.0060641	0.0289320	0.2029096	0.0005987	14.363328	0.0278342
Dross	0.0000000	0.0023827	0.0121476	0.0075936	0.0000000	0.0000000	0.0000000
37	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.265272	0.0000000
TOTAL OUT	0.0845831	0.0084468	0.0410796	0.2105032	0.0005987	14.628600	0.0278342
BALANCE	-0.002401	0.0001636	0.0012841	-0.005958	-0.000022	-0.482391	-0.004880

b) Composition du plomb liquide dans les différents écoulements du modèle

MOLTEN - WEIGHT PERCENT					
NO. STREAM	me-Ag	me-As	me-Bi	me-Cd	me-Cu
4 Kivcet Feed	0.54854	0.90169	0.15321	0.05747	2.16803
5 5	0.54854	0.90169	0.15321	0.05747	2.16803
7 Kivcet Bullion	0.55131	0.90624	0.15399	0.05776	2.17897
9 9	0.57135	0.85843	0.18802	0.00263	0.09214
10 10	0.57135	0.85843	0.18802	0.00263	0.09214
11 Recycle bullion to induction #1	0.57135	0.85843	0.18802	0.00263	0.09214
12 Product Bullion	0.57135	0.85843	0.18802	0.00263	0.09214
13 Recycle bullion to button melter	0.57135	0.85843	0.18802	0.00263	0.09214
14 Recycle bullion to circulation pot	0.57135	0.85843	0.18802	0.00263	0.09214
15 Recycle bullion to cooler	0.57135	0.85843	0.18802	0.00263	0.09214
16 Cooled bullion to return pot	0.57135	0.85843	0.18802	0.00263	0.09214
18 Recycle bullion to lower CDF	0.57135	0.85843	0.18802	0.00263	0.09214
20 Upward bullion in lower CDF	0.57135	0.85843	0.18802	0.00263	0.09214
21 Return lower CDF	0.57897	0.78085	0.19053	0.55239	0.98369

MOLTEN - WEIGHT PERCENT

NO. STREAM	me-Fe	me-In	me-Pb	me-S	me-Sb
4 Kivcet Feed	0.00040	0.04166	94.4214	0.045	1.36527
5 S	0.00040	0.04166	94.4214	0.045	1.36527
7 Kivcet Bullion	0.00000	0.00064	94.8980	0.045	1.19504
9 9	0.00000	0.00000	97.0227	0.003	1.24847
10 10	0.00000	0.00000	97.0227	0.003	1.24847
11 Recycle bullion to induction #1	0.00000	0.00000	97.0227	0.003	1.24847
12 Product Bullion	0.00000	0.00000	97.0227	0.003	1.24847
13 Recycle bullion to button melter	0.00000	0.00000	97.0227	0.003	1.24847
14 Recycle bullion to circulation pot	0.00000	0.00000	97.0227	0.003	1.24847
15 Recycle bullion to cooler	0.00000	0.00000	97.0227	0.003	1.24847
16 Cooled bullion to return pot	0.00000	0.00000	97.0227	0.003	1.24847
17 17	0.00000	0.00000	0.0000	100.000	0.00000
18 Recycle bullion to Lower CDF	0.00000	0.00000	97.0227	0.003	1.24847
20 Upward bullion in lower CDF	0.00000	0.00000	97.0227	0.003	1.24847
21 Return lower CDF	0.00000	0.00012	95.5704	0.066	1.26290

MOLTEN - WEIGHT PERCENT

NO. STREAM	me-Se	me-Sn	me-Zn	me-Tl
4 Kivcet Feed	0.00908	0.28276	0.00201	0.00385
5 S	0.00908	0.28276	0.00201	0.00385
7 Kivcet Bullion	0.00913	0.00016	0.00005	0.00387
9 9	0.00954	0.00000	0.00000	0.00404
10 10	0.00954	0.00000	0.00000	0.00404
11 Recycle bullion to induction #1	0.00954	0.00000	0.00000	0.00404
12 Product Bullion	0.00954	0.00000	0.00000	0.00404
13 Recycle bullion to button melter	0.00954	0.00000	0.00000	0.00404
14 Recycle bullion to circulation pot	0.00954	0.00000	0.00000	0.00404
15 Recycle bullion to cooler	0.00954	0.00000	0.00000	0.00404
16 Cooled bullion to return pot	0.00954	0.00000	0.00000	0.00404
18 Recycle bullion to Lower CDF	0.00954	0.00000	0.00000	0.00404
20 Upward bullion in lower CDF	0.00954	0.00000	0.00000	0.00404
21 Return lower CDF	0.00967	0.00003	0.00000	0.00410

c) Débit massique des différents écoulements.

MASS FLOW RATES - MT/HR							
NO. STREAM	MT/HR-SI	MT/HR-LI	MT/HR-M1	MT/HR-M2	MT/HR-M3	MT/HR-GC	MT/HR-TC
1 Natural Gas	0.000000	0.0000	0.0000	0.000000	0.000000	0.21100	0.2110
2 Moist Air	0.000000	0.0000	0.0000	0.000000	0.000000	3.26300	3.2630
3 Comb. Gas	0.000000	0.0000	0.0000	0.000000	0.000000	3.47400	3.4740
4 Kivcet Feed	0.000000	0.0000	14.9820	0.000000	0.000000	0.01800	15.0000
5 5	0.000000	0.0000	14.9820	0.000000	0.000000	0.01800	15.0000
6 6	0.000000	0.0000	0.0000	0.000000	0.000000	18.01600	18.0160
7 Kivcet Bullion	0.093244	0.0000	14.9068	0.000000	0.000000	0.00000	15.0000
8 Upward Solid from lower CDF	3.589536	0.0000	0.0000	0.000000	0.000000	0.00000	3.5895
9 9	0.000000	0.0000	120.3585	0.000000	0.000000	0.00000	120.3585
10 10	0.000000	0.0000	394.1872	0.000000	0.000000	0.00000	394.1872
11 Recycle bullion to induction #1	0.621745	0.0000	120.3585	0.000000	0.000000	0.00000	120.9802
12 Product Bullion	0.071000	0.0000	14.8041	0.000000	0.000000	0.00000	14.8751
13 Recycle bullion to button melter	0.550745	0.0000	105.5544	0.000000	0.000000	0.00000	106.1052
14 Recycle bullion to circulation pot	0.550745	0.0000	105.5544	0.000000	0.000000	0.00000	106.1052
15 Recycle bullion to cooler	2.627399	0.0000	499.7416	0.000000	0.000000	0.00000	502.3690
16 Cooled bullion to return pot	2.627399	0.0000	499.7416	0.000000	0.000000	0.00000	502.3690
17 17	0.000000	0.0000	0.1110	0.000000	0.000000	0.00000	0.1110
18 Recycle bullion to Lower CDF	2.627399	0.0000	499.7416	0.000000	0.000000	0.00000	502.3690
19 Slag/Solid	0.000028	0.0000	0.0000	0.000000	0.054228	0.00000	0.0543
20 Upward bullion in lower CDF	0.000000	0.0000	11.0372	0.000000	0.000000	0.00000	11.0372
21 Return lower CDF	0.260103	0.0000	10.8320	0.000000	0.000000	0.00000	11.1521
22 Matte/solid to Freeboard	0.000000	0.0000	0.0000	0.111976	0.000000	0.00000	0.1120
24 Dross	0.029811	0.0000	0.0000	0.000000	0.000000	0.00000	0.0298
27 Tramp Air	0.000000	0.0000	0.0000	0.000000	0.000000	2.40400	2.4040
28 Matte	0.000000	0.0000	0.0000	0.634529	0.000000	0.00000	0.6345
29 Off-Gas	0.000001	0.0000	0.0000	0.000000	0.000000	5.93572	5.9357
33 33	0.000000	0.0000	0.0000	0.000000	0.000000	1.00000	1.0000
34 34	0.065848	0.0000	0.0000	0.000000	0.000000	6.86987	6.9357
35 35	0.000000	0.0000	0.0000	0.000000	0.000000	6.86987	6.8699
36 36	0.065848	0.0000	0.0000	0.000000	0.000000	0.00000	0.0658
37 37	0.688785	30.0000	0.0000	0.000000	0.000000	0.00000	30.6888
43 43	2.076654	0.0000	0.0000	0.000000	0.000000	0.00000	2.0767
44 Solid to delivery pot	0.621745	0.0000	0.0000	0.000000	0.000000	0.00000	0.6217
101 101	0.688785	30.0000	0.0000	0.000000	0.000000	0.00000	30.6888
102 102	0.000000	240.0000	0.0000	0.000000	0.000000	0.00000	240.0000
103 103	0.000000	30.0000	0.0000	0.000000	0.000000	0.00000	30.0000
104 104	0.000000	29.9235	0.0000	0.000000	0.000000	0.00000	29.9235
105 105	0.688785	0.0765	0.0000	0.000000	0.000000	0.00000	0.7653
106 106	0.000000	29.9235	0.0000	0.000000	0.000000	0.00000	29.9235
107 107	0.000000	240.0000	0.0000	0.000000	0.000000	0.00000	240.0000

Annexe 10 : Valeurs enregistrées par l'usine pour la journée du 12 juillet 2005.

		Day	Night	Daily	WTD	MTD
Lead Bullion Produced	Tonnes	132	199	331	530	4063
Copper Matte Produced	Tonnes			4	14	61
Softener Slag Produced	Tonnes			6	31	114
CD Dross	Count	0	4	4	2669	2669
# of Pb Pumps Changed	Count	0	0	0	1	2
# of Softener Lances Used	Count	1	4	5	6	250
Lead Inventory	Tonnes	621	551			
Bi Buttons Rec'd from AgR	Count	0	0	0	14	61
Bi Buttons Consumed	Count	0	2	2	1094	1094
Bi Button Inventory	Count			159		
Offgrade Buttons Remelted	Count	0	0	0	0	0
		DailyHigh	DailyLow	DailyAvg		
CDF Bullion Assays (DM01)						
Cu	%	0.08	0.07	0.07	0.07	0.08
Sn	%	0.23	0.22	0.23	0.23	0.26
Ti	ppm	0	0	0	33.42	31.08
Softened Bullion Assays (DB01)						
Bi	%	0.87	0.79	0.83	0.83	0.81
Sb	%	0.93	0.88	0.91	0.92	1.12
As	%	0.33	0.27	0.3	0.32	0.41
CU	%	0.067	0.045	0.058	0.078	0.062
Ag	toz/ston	206	178	191.3	189	185.7
Ti	%	0.0029	0.0028	0.0028	0.0028	0.0029
Copper Matte Assays (DM02)				Latest		
Cu	%			43.00		44.93
Pb	%			36.40		32.34
Cu:S	Ratio			2.65		2.85