

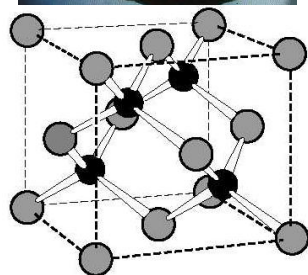
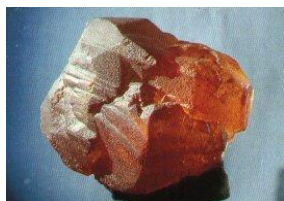
ELABORER UN PRODUIT 1 : **ACTIVITE DOCUMENTAIRE SUR L'HYDROMETALLURGIE DU ZINC**

Où trouve-t-on le Zinc ?

Dans les minerais, l'élément zinc, noté Zn, est très souvent associé aux éléments plomb (Pb), cadmium (Cd), au fer (Fe) ainsi que les éléments cuivre Cu, bismuth Bi, Sb, As, Ge, In, Ag, Au....

Le principal minerai est la blende (ZnS). On le trouve également dans d'autres minerais : smithsonite ($ZnCO_3$), hémimorphite (ou calamine, $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$).

Teneur des minerais tout venant : 4 à 20 % de Zn. On compte 338 mines en exploitation dans le monde.



La blende est un sulfure de zinc :

Elle présente un système cristallin cubique (en noir le zinc, en gris le soufre). Chaque cube comprend à chaque sommet et au centre de chacune de ses faces un atome de soufre. Les atomes de zinc s'intercalent entre les atomes de soufre, et sont placés de telle manière qu'ils sont toujours entourés de quatre atomes de soufre formant autour d'eux un tétraèdre.

La blende est le minerai de zinc le plus répandu.

Les gisements de blende sont souvent associés aux gisements de galène (Pb).

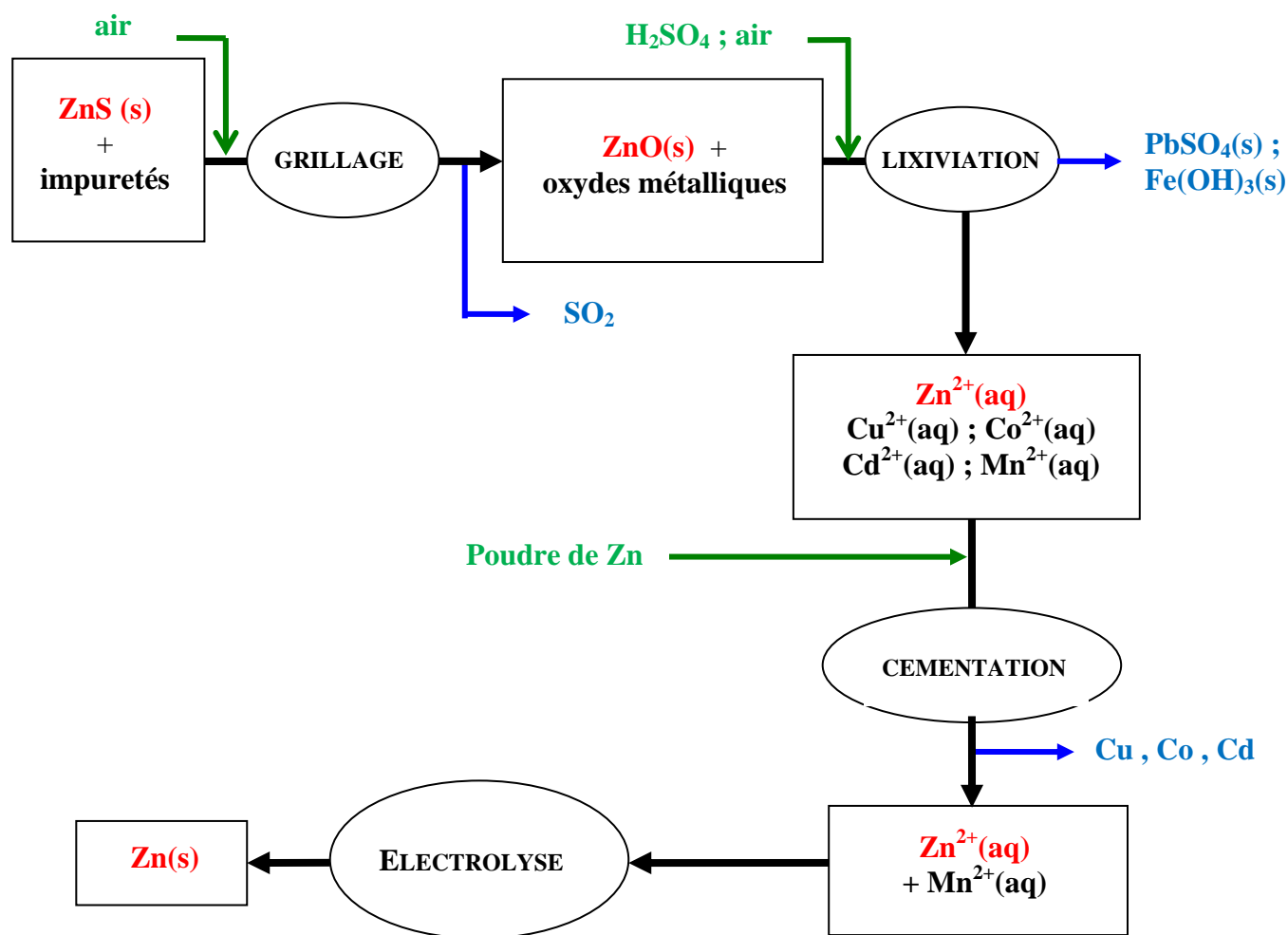
Préparation industrielle du zinc :

La métallurgie est d'abord l'art d'extraire les métaux de leurs minerais. Compte tenu du caractère oxydant de l'atmosphère terrestre, les minerais contiennent généralement les éléments métalliques à l'état oxydé : la plupart d'entre eux sont des oxydes, des sulfures des chlorures et des carbonates. Chimiquement la préparation des métaux est donc une réduction. Les minerais étant généralement des composés complexes, l'obtention du métal nécessite en général de nombreuses étapes ; celles qui se déroulent en phase aqueuse constituent *l'hydrométallurgie*. Dans le cas du zinc cette méthode de préparation assure 90% de la production mondiale de métal de première fusion.

On distingue cinq étapes successives :

- Un grillage
- Une dissolution acide appelée lixiviation ;
- Une précipitation des ions fer(III) ou fer (II) ;
- Une purification par cémentation ;
- Une électrolyse qui donne un métal très pur.

Voici un schéma récapitulatif des étapes de l'hydrométallurgie du zinc :



Grillage :

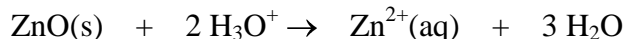
Les minerais sulfurés de zinc (blende) subissent un grillage qui fournit de l'oxyde de zinc ZnO, mélangé à d'autres oxydes métalliques, des métaux précieux et de la gangue. Le minerai de zinc, après grillage, est appelé calcine.

Lixiviation :

On appelle lixiviation l'attaque d'un minerai par une solution aqueuse réactive, généralement acide ou basique.

Cette calcine est traitée par une solution d'acide sulfurique. La dissolution est effectuée vers 55 à 65 °C, l'effet thermique étant dû à la dissolution exothermique des oxydes.

L'oxyde de zinc passe en solution :



Les autres oxydes métalliques passent également en solution sauf l'oxyde de plomb qui donne du sulfate de plomb très peu soluble. Les métaux précieux, argent et or, restent insolubles ainsi que la gangue. La transformation de ZnO et des autres oxydes se traduit par une consommation d'acide et donc une augmentation du pH.

Élimination des ions fer (III) :

Les minerais actuellement traités dans l'industrie sont riches en élément fer. Or au cours de la lixiviation Fe^{2+} est oxydé en Fe^{3+} et comme le pH augmente l'hydroxyde de fer (III), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ précipite. Il faut donc éliminer l'hydroxyde de fer (III), après l'étape de lixiviation. Ce qui industriellement ajoute une difficulté supplémentaire, en effet l'hydroxyde de fer (III) est extrêmement difficile à filtrer à cause de sa très faible granulométrie.



Purification par cémentation :

La solution contient, après les lixiviations, outre les ions Zn^{2+} , un certain nombre de cations métalliques (Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} ...). L'élimination de la plupart d'entre eux est effectuée par cémentation, c'est à dire réduction à l'aide d'un excès important de poudre de zinc. L'emploi de zinc permet d'éviter l'introduction d'ions étrangers. Seuls les ions Zn^{2+} et Mn^{2+} resteront en solution, les autres seront réduits selon la réaction :



Ces métaux se déposent sur les particules de zinc, d'environ 30 μm de diamètre, en excès. Une filtration sur toile très fine permet de récupérer les particules de zinc enrobées par les métaux déposés. Ce solide, appelé ciment, est traité afin de récupérer les métaux contenus et en particulier le zinc.

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

Électrolyse :

Elle est réalisée, dans des cuves en ciment revêtue de PVC, vers 30 à 40°C. La solution contient initialement de 125 à 170 g/L de Zn^{2+} .

Les anodes sont en plomb (alliage contenant de 0,5 à 1 % de Ag) inattaquable en milieu sulfate, les cathodes sont en aluminium. La tension est comprise entre 3,2 et 3,7 V, l'intensité atteint jusqu'à 115 000 A.

Zn se dépose sur la cathode d'où il est décollé toutes les 24, 48 ou 72 heures par pelage (ou stripping). La production, par cellules qui contiennent jusqu'à 86 cathodes de 1,6 m², peut atteindre 3 t/jour. La consommation d'énergie est de 3 000 à 3 500 kWh/t de Zn produit.

Le zinc obtenu très pur (99,995 %) contient moins de 50 ppm d'impuretés, la principale étant Pb. Il n'a pas besoin de subir un raffinage ultérieur. Les ions Mn^{2+} qui restent dans la solution s'oxydent en MnO_2 sur l'anode en plomb.

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

Questions :

- 1) Donnez le nom du principal minéral d'où on extrait le zinc.
- 2) Quel est sa forme solide, de quels atomes est-il composé principalement ?
- 3) Quelles sont les principales impuretés ?
- 4) Donnez votre définition de l'hydrométallurgie.
- 5) Donnez votre définition de la lixiviation.
- 6) Expliquez la phrase : « La dissolution est effectuée vers 55 à 65 °C, l'effet thermique étant dû à la dissolution exothermique des oxydes. ».
- 7) Qu'est-ce que la gangue ?
- 8) Sur quelle grandeur joue-t-on afin d'éliminer les ions ferriques ?
- 9) Expliquez brièvement l'étape de cémentation et son importance.
- 10) Quels sont les seuls ions restants avant l'électrolyse ?
- 11) Que signifie ppm dans la phrase suivante : « Le zinc obtenu très pur (99,995 %) contient moins de 50 ppm d'impuretés. » ?