
LC29 : Hydrométallurgie

Paul GRASSEIN et Mickaël MATEOS

Commentaires de jury

- 2011 : Les illustrations expérimentales doivent être replacées dans une démarche scientifique.
- 2009, 2010 : Les courbes intensité-potentiel sont souvent mal maîtrisées. Le jury invite les candidats à approfondir leurs connaissances dans ce domaine, qui ne s'improvise pas. Des exemples plus variés en lien avec l'industrie et la vie courante sont attendus.
- Jusqu'en 2008, le titre était : Hydrométallurgie du zinc. (PSI)
- 2007 : Les diagrammes potentiel-pH et les courbes intensité-potentiel sont insuffisamment exploités pour justifier les protocoles opératoires des différentes étapes qui conduisent à la préparation du zinc. Une caractérisation à chaque étape des espèces présentes en solution est souhaitable.
- 2005 : Cette leçon doit s'appuyer sur les diagrammes potentiel-pH et les courbes intensité-potentiel. Les espèces intervenant dans les différentes étapes doivent être caractérisées.

J'ai rédigé ce poly à la dernière minute afin que vous l'ayez pour la leçon de Paul. Mes excuses pour les fautes d'orthographe, mon correcteur orthographique (Amélie) dormait. J'espère que mon récit improvisé ne diffèrera pas trop de la leçon que Paul vous présentera.

Bibliographie

- Métallurgie du minerai au matériau, J.Philibert
- BUP 857 l'hydrométallurgie p1281
- BUP 790-791, Une vie de cuivre p9, d'aluminium 35 et de zinc p61 (pour la culture)
- H-prépa Chimie des matériaux inorganique

Table des matières

1	Solubilisation du minerai	2
1.1	Etapas préliminaires	2
1.2	Lixiviation	3
2	Purification	3
2.1	Précipitation du Fer	4
2.1.1	Précipitation de l'hydroxyde de fer III	4
2.1.2	Précipitation avec la jarosite	4
2.2	Cémentation	4
3	Eleetrolyse	5
4	Agir en fonctionnaire éthique et responsable	6

Introduction

La métallurgie consiste à extraire un élément métallique d'un minerai, se trouvant généralement à l'état oxydé, puis à le réduire sous forme d'un métal possédant la pureté souhaitée. Nous avons déjà traité dans une précédente leçon la pyrométallurgie qui s'effectue en voie sèche à haute température par réduction d'oxydes métalliques par le monoxyde de carbone. Ce procédé très ancien permet la production à l'échelle mondiale d'acier, de fonte et de cuivre dont la pureté est ensuite améliorée par raffinage.

L'hydrométallurgie est un procédé industriel bien plus récent datant de la fin du XVIIIème siècle qui se déroule en solution aqueuse et à basse température. Ce procédé a l'avantage de ne pas générer de CO_2 et d'avoir un cout énergétique bien plus faible que la pyrométallurgie. Néanmoins l'hydrométallurgie génère des déchets chimiques qu'ils faut pouvoir stocker et traiter. Ce procédé fournit 90% de la production de zinc primaire soit 11.7 MT/an, 80% de celle de l'or soit 2.2 kT/an. Il participe également à la métallurgie d'un grand nombre de métaux comme l'aluminium, le nikel, et autres terres rares. Il est largement utilisé dans le recyclage des métaux.

Dans cette leçon, nous allons nous appuyer sur les notions de réactions acido-basiques et d'oxydoréduction qui nous ont permis de construire deux outils que nous allons réinvestir ici : les diagrammes potentiels-pH et les courbes intensités potentiels. Nous allons détailler les différentes étapes de l'hydrométallurgie en nous appuyant sur le cas du zinc. Ces étapes se décomposent en trois familles : solubilisation du minerai, purification de la solution et enfin l'électrolyse. On va partir d'un mélange d'oxyde métallique qui constituera notre minerai brute et on adaptera le procédé industriel avec les moyens que nous possédons au laboratoire de chimie.

1 Solubilisation du minerai

1.1 Etapes préliminaires

Les minerais sulfurés à base de Blende ZnS constitue la matière première naturelle de la métallurgie du zinc. Néanmoins, la teneur en zinc dans le minerai brute est faible de l'ordre de 2 à 12%, l'élément majoritaire étant le Fer. Pour des raisons économiques, on traite le minerai sur le lieu d'extraction afin d'augmenter sa teneur. Diverse techniques de séparations sont utilisé en fonction du métal à extraire. Dans le cas du zinc, on utilise la flottation : on broie finement le minerai que l'on disperse dans de l'eau contenant des tensio-actifs. La blende flotte à la surface alors que la gangue, partie non désirée du minerai se dépose au fond. Cette technique permet d'augmenter la teneur en Blende à 50%.

La blende subit ensuite une étape de grillage afin de la transformer en oxyde de zinc ZnO suivant la réaction suivante :



Réaction très exothermique auto-entretenu à $900^\circ C$ qui permet la production d'acide sulfurique qui sera ensuite utilisée dans la suite du procédé. L'ensemble des oxydes formés lors de

cette réaction donne la calcine.

1.2 Lixiviation

Définition générale : la lixiviation consiste à l'extraction d'éléments solubles d'un mélange à l'aide d'un solvant.

Nous travaillerons ici avec une calcine reconstituée qui rassemble les principales impuretés de la calcine réelle.

Composition de la calcine reconstituée (% massique) :

- 45% ZnO
- 42% $Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$
- 5.8 % CuO
- 5.8% PbO
- 1.9% SiO_2

Expérience 1 : lixiviation acide

- Dissoudre sous agitation magnétique 2g de calcine reconstituée dans 40mL d'eau distillée acidifiée par 10mL d'acide sulfurique concentrée (9M)
- Filtration sur Buchner de la solution et rinçage du solide.

Réaction de solubilisation :



On retrouve des réactions analogues pour le fer et le cuivre avec libération de Cu^{2+} et Fe^{3+} . En revanche PbO ne se dissout pas en milieu sulfate ($pK_s=7.8$) et la silice reste sous forme solide. On les élimine donc avec l'étape de filtration.

En industrie, le protocole est différent et se déroule en deux étapes :

- Lixiviation neutre de la calcine par de l'acide sulfurique faiblement concentrée : dissolution de 80% du zinc et limitation de la dissolution du fer.
- Lixiviation acide des boues de l'opération précédente à 90°C à l'acide sulfurique concentrée afin de solubiliser la ferrite de zinc $ZnFe_2O_4$. On obtient une solution fortement concentrée en Fer qui sera traitée afin de précipiter le Fer et réinjecter la solution à l'étape précédente.

Il existe également des lixiviations basiques notamment dans la métallurgie de l'aluminium. La lixiviation de la bauxite s'effectue avec de la soude concentrée dans une autoclave sous 4MPa et à 250°C. Se référer au bup 790, "une vie d'aluminium" pour plus de détails.

2 Purification

Notre solution brute S1 contient les ions Zn^{2+} mais également les ions Fe^{3+} et Cu^{2+} que l'on souhaite éliminer. Vérification de la présence d'ion Fe^{3+} avec le test caractéristique avec KCN (obtention d'un précipité rouge sang) et de la présence de Cu^{2+} avec KI. On va commencer par éliminer le Fer.

2.1 Précipitation du Fer

2.1.1 Précipitation de l'hydroxyde de fer III

Une première méthode consisterait à faire précipiter sélectivement l'hydroxyde de Fer sans faire précipiter le zinc. Dans l'industrie elle est effectuée après l'étape de lixiviation des boues. Une augmentation du pH de la solution jusqu'à pH=5 permettrait d'éliminer un certain nombre d'impureté dont le fer, à condition d'avoir uniquement du Fer III, réalisée en oxydant le Fer II par l'oxygène de l'air ou le dioxyde de manganèse MnO_2 .

Expérience 2 : Oxydation du Fer

- Ajouter une pointe de spatule de MnO_2 dans la solution S1
- Laisser sous agitation magnétique jusqu'à la quasi disparition du solide noir en suspension

Hydroxydes	pH	Hydroxydes	pH	Hydroxydes	pH
Sb (III)	< 0	Al (III)	4,0	Ni (II)	7
Sn (II)	2	Cu (II)	5,2	Co (II)	7,5
Fe (III)	2	Zn (II)	6,5	Cd (II)	8
In (III)	3,6	Fe (II)	7,0	Mn (II)	8,6

Tableau 1 : pH de début de précipitation de divers hydroxydes pour 1 mol.L⁻¹ de M^{z+}.

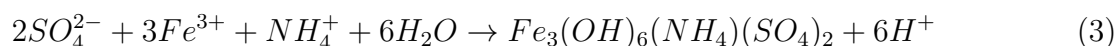
Néanmoins, un soucis technique apparait : l'hydroxyde de Fer III forme une suspension stable qui est impossible à décanter ou à filtrer. L'objectif étant de maximiser le rendement donc de ne pas perdre de zinc, on préférera utiliser le procédé avec formation de jarosite.

2.1.2 Précipitation avec la jarosite

Expérience 3 : Formation de la jarosite

- Ajouter une spatule de sulfate d'ammonium à la solution S2
- Augmenter le pH de la solution jusqu'à 5 (test au papier pH) par ajout de ZnO solide.
- Filtrer sous buchner afin d'isoler la jarosite jaune pâle du filtrat incolore.
- Tester l'absence de Fer sur un échantillon avec KSCN

Réaction de précipitation du Fer III :



2.2 Cémentation

Définition générale : la cémentation est un procédé permettant la réduction d'un cation métallique par un autre métal afin de l'éliminer.

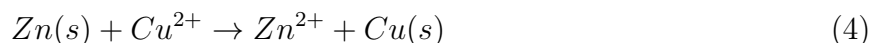
L'objectif est de se débarrasser de tout les métaux qui pourrait être réduit lors de l'électrolyse avant le zinc soit pour tout les couples avec $E_0 > -0.76V$. C'est notamment le cas du Cadmium, du Nickel du Cobalt et du Cuivre, (**cf courbe IE au tableau à recopier !**). Le couple du manganèse ne posera pas de problème puisque son potentiel standard est inférieur à celui du zinc.

Dans notre cas, il s'agit de trouver un réducteur capable de réduire Cu^{2+} . Le choix idéal est d'utiliser de la poudre de zinc, ce qui permettra de réduire le cuivre sans ajouter d'impureté.

Expérience 4 : Cimentation du cuivre

- Ajouter une spatule de poudre de zinc à la solution S3
- Laisser agiter durant 1 minute puis filtrer sur Buchner.
- Tester l'absence de Cu^{2+} par ajout de KI sur un échantillon de la solution

Réaction de cimentation :

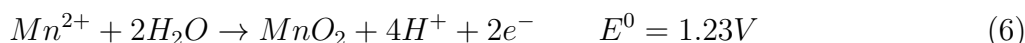
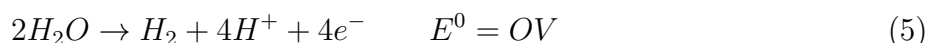


Industriellement la réduction du Cobalt, du Nickel et du Cadmium est une réaction cinétiquement défavorable (cf surtension cinétique sur les cours IE) qui nécessite l'ajout d'un catalyseur. Le ciment est ensuite récupéré et traité afin d'en extraire les différents métaux.

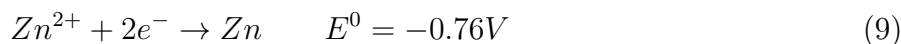
3 Eletrolyse

Notre solution contient les ions Mn^{2+} Zn^{2+} H^+ SO_4^{2-} . On commence par lister les réactions susceptibles de se dérouler à chaque électrode :

A l'anode :



A la cathode :



L'oxydation de Mn^{2+} à l'anode ne pose aucun problème (le sulfate s'avère électro-inerte à cause d'une forte surtension anodique sur tout type d'électrode). Elle permettra de régénérer le dioxyde de manganèse que l'on a utilisé lors de l'oxydation du Fer. On choisira alors sur une électrode classique et bon marché : électrode de Plomb (allié à 1% d'argent) qui est quasiment inerte en milieu sulfate.

A la cathode, un problème se pose puisque thermodynamiquement parlant, la réduction de H^+ sera prépondérante devant celle du zinc. Il est donc nécessaire de jouer sur la nature de

l'électrode afin de créer une surtension cathodique suffisante pour privilégier la réduction du zinc par rapport à la formation de H_2 .

Sur du platine, la surtension cathodique du dihydrogène est de $-0.1V$ alors qu'elle est de $-1V$ sur une électrode d'aluminium. On optera donc pour une cathode en aluminium inerte car recouverte d'une fine couche d'alumine.

Calcul de la tension d'électrolyse :

$$U = E^0(O_2/H_2O) - E^0(Zn^{2+}/Zn) + \eta_a^{O_2/Pb} - \eta_c^{Zn^{2+}/Al} + RI \quad (10)$$

$$U = 1.23 + 0.76 + 0.62 - 0 + 0.7 = 3.5V \quad (11)$$

Chute ohmique calculée à la louche avec 20mA, une surface immergée de $2cm^2$, une distance entre électrode de 2cm et en considérant que la conduction est majoritairement dû au sulfate avec $[SO_4^{2-}] = 0.5M$ et $\lambda = 16mS.m^2.mol^{-1}$

Expérience 5 : Réduction du zinc par électrolyse

- Monter la cellule d'électrolyse en reliant l'électrode de plomb à la borne + et l'électrode d'aluminium à la borne - du générateur à courant continu
- Immerger correctement les deux électrodes dans la solution S4
- Appliquer un potentiel croissant jusqu'à 3.5V, observer la formation du dépôt de MnO_2 puis la formation d'un gaz (O_2) à l'anode mais pas à la cathode.

Dans le procédé industriel, le Zinc est décollé de la cathode par pelage tout les 48H. Les cellules constituées de batteries d'anodes et de cathodes pouvant aller jusqu'à 86 cathodes de $1.6m^2$ de surface permettent de produire de 1.25 à 3/jour de zinc grâce à des courants allant de 50 à 115 kA.

Si le temps le permet, il peut être intéressant de calculer l'énergie électrique nécessaire à la production d'une tonne de zinc tout en sachant que le rendement de l'électrolyse est de 90%. On aboutit alors à 3.2MWh.

Conclusion

Revenir sur les trois étapes fondamentales du procédé et sur les avantages de celui-ci. Parler de l'hydrométallurgie secondaire utilisée lors du recyclage et de la purification des métaux (cas du cuivre).

On peut enfin parler du cas spécial de l'aluminium ou bien ouvrir sur l'utilisation du zinc comme agent protecteur de la corrosion des alliages ferreux.

4 Agir en fonctionnaire éthique et responsable

A voir en direct live avec Paul.

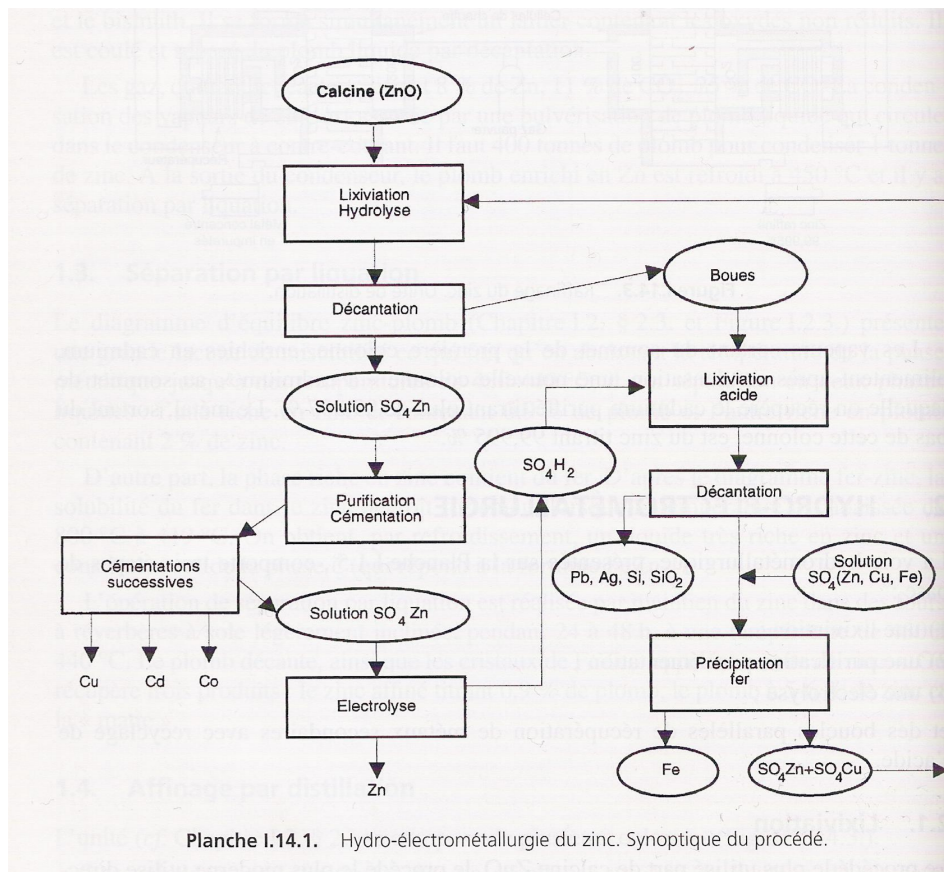


Planche I.14.1. Hydro-électrometallurgie du zinc. Synoptique du procédé.

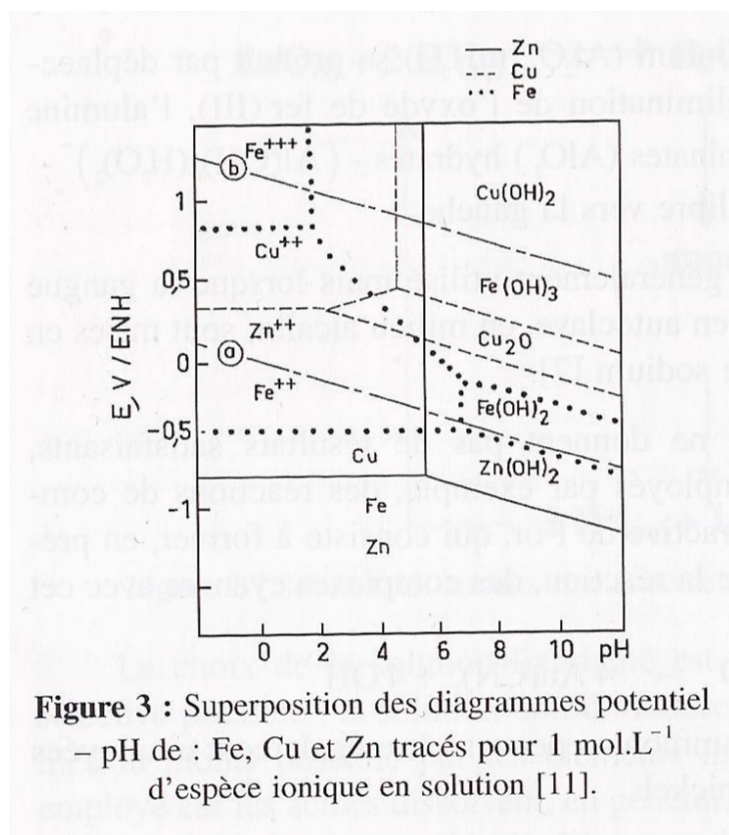


Figure 3 : Superposition des diagrammes potentiel – pH de : Fe, Cu et Zn tracés pour 1 mol.L⁻¹ d'espèce ionique en solution [11].