

4 ■ Hydrométallurgie du zinc

4.1. Diagramme E-pH du zinc

a) Hypothèses et données

- Nous nous limitons aux n.o. 0 et II du zinc (Fig. 24).

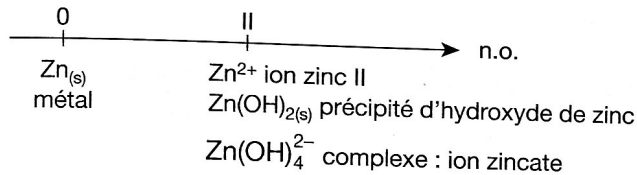


Figure 24

- Nous adoptons la convention 1 : concentration de tracé $C_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour toute espèce dissoute dans son domaine de prédominance.
- Constantes thermodynamiques :

$$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)} \quad E^0 = -0,76 \text{ V}; \quad \text{Zn}(\text{OH})_{2(s)} \quad pK_s = 16; \quad \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} \quad \log \beta_4 = 15,5.$$

b) Recherche des D.P.

- Calculons le pH de précipitation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$:

$$[\text{Zn}^{2+}][\text{HO}^-]^2 = K_s \text{ avec } [\text{Zn}^{2+}] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$\text{On calcule } p\text{OH} = \frac{1}{2}(pK_s - pC_0) = 7,5 \quad \text{soit} \quad \boxed{pH_1 = 6,5}.$$

- Si le pH continue à croître, on va observer la formation du complexe suivant la réaction : $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2 \text{HO}^- = \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ dont la constante K_s' vaut :

$$K_s' = \beta_4 K_s = 10^{-0,5}.$$

À la limite de disparition du précipité, $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $p\text{OH} = 0,25$,

$$\text{soit} \quad \boxed{pH_2 = 13,75}.$$

On déduit sans peine les D.P. (Fig. 25) :

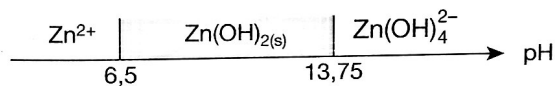


Figure 25

La solution est homogène pour $pH < 6,5$ et $pH > 13,75$.

Elle est hétérogène dans le domaine coloré.

Calculons, dans le domaine hétérogène (solution saturée), la concentration des ions :

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{HO}^-]^2} = 10^{12} h^2 \text{ et}$$

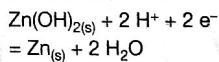
$$[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] = \beta_4 [\text{Zn}^{2+}] [\text{HO}^-]^4 = \frac{\beta_4 K_s K_e^2}{h^2} = \frac{10^{-28,5}}{h^2}.$$

c) Étude du couple $\text{Zn}^{II}/\text{Zn}^0$

Pour $\text{Zn}^{2+} + 2 e^- = \text{Zn}_{(s)}$ la formule de Nernst permet d'écrire :

$$E = -0,76 + 0,03 \log [\text{Zn}^{2+}].$$

Dans ce domaine, la R.P. s'écrit :

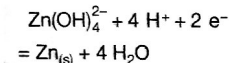


$$E = E_2^0 - 0,06 \text{ pH}$$

On déduit :

$$E_{\text{Zn(OH)}_2/\text{Zn}}^0 = -0,40 \text{ V}$$

Dans ce domaine, la R.P. s'écrit :



$$E = E_3^0 + \frac{0,06}{2} \log C_0 h^4$$

$$E = (E_3^0 + 0,03 \log C_0) - 0,12 \text{ pH}$$

On déduit :

$$E_{\text{Zn(OH)}_4^{2-}/\text{Zn}}^0 = 0,45(5) \text{ V}$$

On va calculer E , en donnant à $[\text{Zn}^{2+}]$ la valeur relative au D.P. envisagé, sous les 3 cas :

- $\text{pH} \leq 6,5$: la solution est homogène et $[\text{Zn}^{2+}] = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (valeur arbitrairement choisie). On calcule $E = -0,79 \text{ V}$.
- $6,5 \leq \text{pH} \leq 13,75$: la solution étant saturée, on a $[\text{Zn}^{2+}] = 10^{12} h^2$ soit $E = -0,76 + 0,03 \log(10^{12} h^2) = -0,40 - 0,06 \text{ pH}$.

On vérifie la continuité du potentiel en calculant les valeurs de E pour les valeurs extrêmes du pH d'où :

$$E = -0,40 - 0,06 \text{ pH} \begin{cases} -0,79 \text{ V à pH} = 6,5 \\ -1,225 \text{ V à pH} = 13,75. \end{cases}$$

Il est important de vérifier cette continuité afin d'éviter toute erreur possible de calcul.

- $\text{pH} > 13,75$: le précipité a totalement disparu et $[\text{Zn(OH)}_4^{2-}] = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. En utilisant la constante globale de formation β_4 , on déduit :

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{[\text{Zn(OH)}_4^{2-}]}{\beta_4 [\text{HO}^-]^4} = 10^{39,5} h^4$$

soit $E = -0,76 + 0,03 \log(10^{39,5} h^4) = 0,425 - 0,12 \text{ pH}$.

On vérifie la continuité de E pour $\text{pH} = 13,75$, soit $E = -1,225 \text{ V}$.

$$E = 0,425 - 0,12 \text{ pH}$$

d) Tracé du diagramme

On construit facilement le diagramme E -pH du zinc (Fig. 26) :

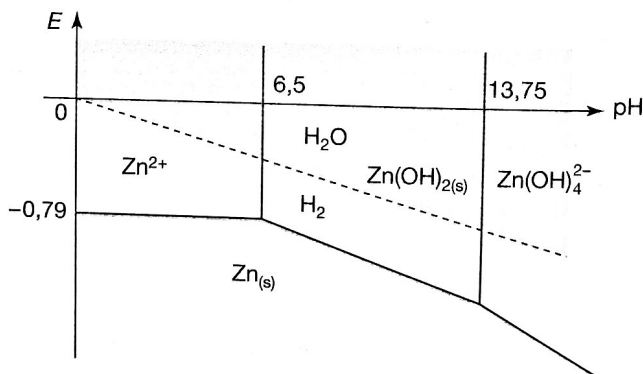


Figure 26

e) Stabilité dans l'eau

Traçons sur la figure 26 les droites de l'eau : en fait, seule celle relative au couple H^+/H_2 , $E = 0,00 - 0,06 \text{ pH}$, apparaît.

On constate que le zinc métallique se trouve en dehors (au-dessous) du D.P. de l'eau : il est donc instable dans celle-ci qu'il réduit :

- en milieu H^+ : $\text{Zn}(\text{s}) + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2(\text{g})$;
- en milieu HO^- : $\text{Zn}(\text{s}) + 2 \text{HO}^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn(OH)}_4^{2-} + \text{H}_2(\text{g})$.

En milieu neutre, la réaction est plus lente (problème de cinétique).

De même le zinc est attaqué par les acides à anion oxydant (HNO_3) ou non oxydant (HCl) et par les bases (NaOH).

Retenons que le zinc subit la corrosion en milieu acide mais qu'il peut être passivé en milieu basique par une couche d'hydroxyde $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$.

Test :

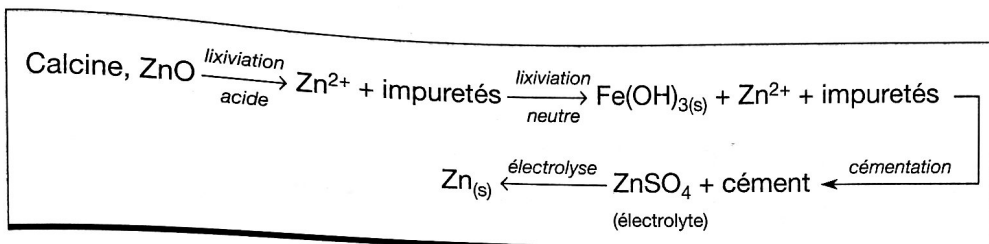
La grenaille de zinc est vivement attaquée par de l'acide chlorhydrique avec dégagement de H_2 .

Nous revenons sur ce point au chapitre 23.

4.2. Applications à la préparation du zinc

On a rencontré la méthode thermique de métallurgie du zinc. Celle-ci nécessite un raffinage afin d'obtenir un métal suffisamment pur (99,99 %). L'hydrométallurgie permet d'obtenir directement du métal à 99,995 % : elle assure environ 80 % de la production mondiale de zinc.

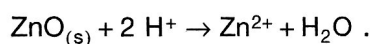
- La matière première est la calcine (ZnO) provenant du grillage des concentrés de blende (ZnS) ; le grillage de la blende est donc une transformation *commune* aux deux types de métallurgie.
- On peut résumer les différentes étapes de l'hydrométallurgie du zinc, en partant de la calcine ZnO.



a) Première lixiviation acide

Le métal étant sous forme d'oxyde de zinc, ZnO, il convient de le solubiliser sous forme d'ion Zn^{2+} : cette opération, appelée *lixiviation*, a lieu par traitement acide de la calcine. On utilise l'acide sulfurique H_2SO_4 , lui-même sous produit du grillage de la blende ($\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ par oxydation et $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$).

La réaction de l'oxyde basique ZnO sur l'acide se traduit par la réaction :



Il s'agit donc d'une *réaction acido-basique*.

Au cours de ce traitement sulfurique, la plupart des impuretés du minerai, transformées en oxydes au cours du grillage sont également solubilisées sous forme cationique : c'est le cas du fer (Fe^{3+} , Fe^{2+}), cuivre (Cu^{2+}), cadmium (Cd^{2+})... Quant au plomb, il se trouve sous forme d'un précipité de sulfate de plomb, PbSO_4 , qu'il est facile d'éliminer.

Environ 80 % de ZnO est solubilisé.

Retenons que :

On appelle *lixiviation* l'attaque d'un minerai par une solution aqueuse (acide ou basique) conduisant à sa solubilisation.

b) Deuxième lixiviation acide


Une attaque à chaud ($\approx 90^\circ\text{C}$), avec un acide plus concentré, permet de solubiliser l'essentiel de ZnO restant.


Une filtration permet d'éliminer les parties non dissoutes.

c) Lixiviation neutre : précipitation

La solution obtenue après lixiviation acide contient outre Zn^{2+} , les différents cations Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} ...

- Pour simplifier, nous allons supposer que les impuretés se limitent aux ions Fe^{2+} , Fe^{3+} et Cu^{2+} . Nous allons superposer sur une même figure (Fig. 27) les diagrammes E-pH des trois éléments zinc, fer et cuivre. Pour faire une étude quantitative,

 Se reporter au chapitre 18, § 4.2..

 Cette réaction se traduit par une augmentation de température (exothermicité) et de pH (consommation d'acide).

il faudrait établir ces différents diagrammes en utilisant les vraies concentrations des différents ions, la concentration des impuretés étant très inférieure à celle de Zn^{2+} . Nous conservons les mêmes concentrations, à savoir $C_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ pour le zinc et $C_0 = 0,01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ pour les deux autres métaux. En fait l'allure des diagrammes E -pH varie peu avec ces concentrations.

On constate que, quel que soit le pH, le zinc est le plus électropositif donc le plus réducteur des trois métaux.

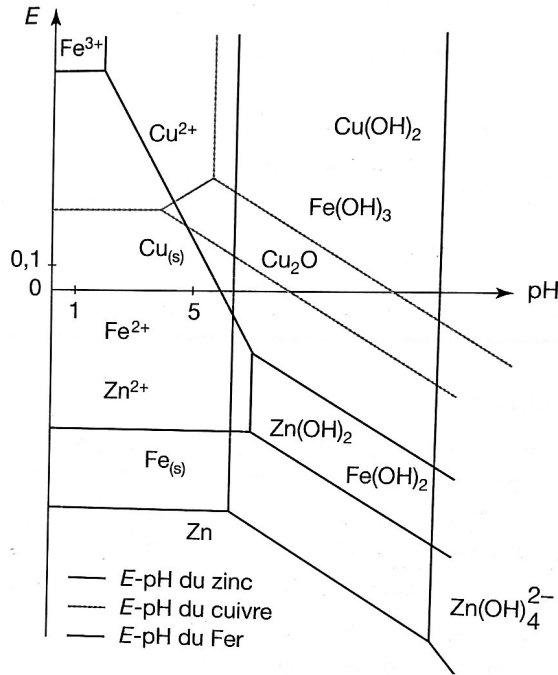


Figure 27

Il n'est donc pas possible de préparer le métal zinc, par réduction de Zn^{2+} en présence de ces différentes impuretés : il est donc nécessaire d'éliminer tous les cations métalliques tels que $E^0 > -0,76 \text{ V}$. On commence par éliminer Fe^{2+} et Fe^{3+} . La solution est d'abord traitée par de l'air ou un oxydant (MnO_2) de façon à oxyder tout le fer sous forme Fe^{3+} .

On traite ensuite la solution précédente, acide, par de la calcine, c'est-à-dire essentiellement par de l'oxyde basique de zinc, ZnO .

Le pH de la solution est ainsi amené à une valeur pouvant atteindre $pH = 5$.

Le diagramme de la figure 27 nous montre que les ions Fe^{3+} vont précipiter sous forme de $Fe(OH)_3(s)$ alors que les autres ions Cu^{2+} et Zn^{2+} restent en solution.

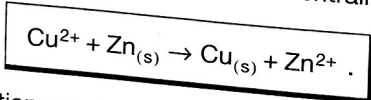
Une simple décantation permet d'éliminer $Fe(OH)_3(s)$.

Industriellement, il faut laver ce précipité pour en extraire au maximum le zinc qu'il peut contenir et filtrer celui-ci, opération très difficile à grande échelle.

d) Cimentation

- Après élimination des ions Fe^{3+} , la solution contient des ions Cu^{2+} dans le modèle choisi et bien sûr d'autres ions (Cd^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} ...). Comme le montre la figure 27, Zn est beaucoup plus réducteur que Cu et d'ailleurs que les autres impuretés métalliques.

- On traite cette solution par de la poudre de zinc entraînant la réaction (Fig. 28) :



De même, les autres cations sont réduits à l'état de métal par le zinc. Cette opération est appelée *cimentation* : elle dure plusieurs heures et une filtration sur toile

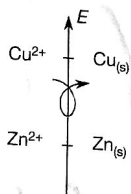
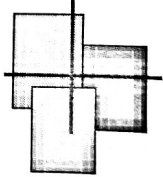


Figure 28

On ap...
Le choix du...
ions Zn^{2+} se...
e) Electro...
Le filtrat ains...
c'est-à-dire...
La dernière é...
Nous l'étudie...
5 ■ Les...
Les raisonnem...
L représente u...
chimie de l'éle...
Nous nous lim...

Exer...
E-pCN...
Les ion...
 $Au(CN)_2^-$...
On se p...
On don...
On pren...
a) Étab...
b) Étud...
c) Trace...

a) Il faut...
• Cas de...
• Cas de...
On trace...
Par sou...
Au...



fine permet de récupérer les différents métaux. Ce solide obtenu est appelé *cément* et est traité en vue de la récupération des différents métaux. Retenons que :

On appelle cémentation la réduction d'un cation métallique par un métal.

Le choix du zinc se justifie car on n'introduit pas ainsi de cations étrangers et les ions Zn^{2+} seront *retransformés* ensuite en Zn lors de l'électrolyse.

e) *Électrolyse*

Le filtrat ainsi obtenu constitue l'*électrolyte*, $ZnSO_4$, en milieu plus ou moins acide, c'est-à-dire une solution contenant les ions Zn^{2+} , H^+ et SO_4^{2-} .

La dernière étape consiste en une *réduction par électrolyse* (réaction forcée) :



Nous l'étudions plus en détail dans le prochain chapitre.

5 ■ **Les diagrammes potentiel-p[ligand]**

Les raisonnements précédents s'étendent à la construction de diagrammes E-pL où L représente un *ligand* choisi (usuellement NH_3 , Cl^- , I^- , $CN^-...$) intervenant dans la chimie de l'élément au niveau de réactions de *complexation* et de *précipitation*.

Nous nous limitons à un exemple sous forme d'exercice.