LC29: HYDROMÉTALLURGIE (CP)

Prérequis

- notions de pyrométallurgie
- A/B et Ox/Réd
- diagramme E-pH
- courbes intensité-potentiel

Idées directrices à faire passer

- illustrer à l'aide des courbes E-pH et i-E
- discuter le principe chimique et ancrer dans le procédé industriel
- le choix des électrodes d'électrolyse ne se fait pas au hasard!

Commentaires du jury

Bibliographie

- [1] BUP n°857 "L'hydrométallurgie" (pour le coeur de la leçon)
- [2] BUP n°770 "Une vie de Zinc" (pour les manips)
- [3] BUP n°746 "L'or : données industrielles, économiques et géographiques"
- [4] Hprépa Chimie PC, Durupthy, Hachette (excellent en particulier pour l'électrolyse)

Introduction:

- on veut produire des métaux purs
- 2 sources primaires : extraction minière et recyclage
- dans les deux cas, il faut des traitements pour obtenir le métal
- définir hydrométallurgie : ensemble des procédés d'élaboration des métaux en phase aqueuse à basse température (à opposer à la pyrométallurgie)
- on s'intéressera au cas du zinc en citant ponctuellement d'autres cas lorsque ce sera nécessaire

Dans la leçon, on fera principalement les manipulations (longues) en préparation. On gardera à chaque fois des échantillons témoins de chaque phase pour les tests caractéristiques.

I Prétraitement : obtention d'une solution aqueuse

1 Concentration des minerais [1]

- élimination de la gangue en grande partie sur place par méthode de concentration
- parler en particulier de la flottation (différence de tension superficielle) -> utilisé en particulier pour les minerais sulfurés
- c'est pour le moment une simple séparation physique (pas de processus chimiques sur les composés)

2 Passage aux oxydes [1]

- on passe des sulfures aux oxydes pour faciliter la lixiviation ultérieure
- nécessite un chauffage (en partie assuré par l'exothermicité de la réaction) et l'apport d'O₂ gazeux
- formation d'acide sulfurique grâce à la grande production de SO₂

3 Etape de passage en solution : la lixiviation [1] et [2]

3.1 Cas du zinc

- c'est le début des opérations d'hydrométallurgie
- mise en solution des oxydes métalliques par action d'une solution acide
- réaction acido-basique avec les ions H⁺
- importance de la sélectivité de la dissolution
- après passage en solution acide et filtrage, une première purification a eu lieu : on a éliminé ainsi le reste de la gangue, une partie du fer, le plomb (ainsi que l'or et l'argent)
- faire la manipulation (peut être fait en live) : tester la présence d'ions Fe, Cu et Zn

3.2 Cas de l'or

- avec l'or les réactions A/B sont inefficaces. Le passage en solution ne peut se faire par une solution acide
- dans le cas de l'or, on emploie une réaction de complexation entre l'or et les ions cyanures

II Purification

1 Elimination du fer : lixiviation neutre [2]

- oxyder les ions Fe(III) en ions Fe(III)
- augmenter le pH de la solution afin de faire précipiter les ions Fe(III) mais pas le Zn(II)
- problème! le filtrage ne donne pas de bons résultats : en pratique, il faut utiliser le procédé dit à la "jarosite" où l'on forme de la jarosite (par ajout de sulfate d'ammonium) -> précipité de plus grande taille que les hydroxydes de fer
- faire la manipulation (ne pas faire en live!!) et montrer que les ions Fe ont disparu mais qu'il reste encore les ions Cu
- méthode de filtration qui a marché pour Greg : ajouter le sulfate d'ammonium puis attendre 10 minutes avant de lancer le chauffage (à faire sur Bunsen, c'est plus rapide), contrôler rapidement le pH (on peut le contrôler plus aisément par ajout de base ou d'acide directement), faire une filtration grossière sur Büchner à chaud sinon la filtration est très difficile. Laisser refroidir et refaire un filtrage sur Buchner à froid pour filtrer les dernières traces de jarosite qui étaient passées à chaud

2 Cémentation [2] et [4]

- le fer a disparu mais il reste encore plusieurs métaux (ceux qui précipitent pour un pH supérieur à celui du Zn ne peuvent être éliminer par la méthode précédente)
- l'idée est d'incorporer de la poudre de Zn induisant une réaction Ox/Réd avec fixation sur le Zn solide des impuretés et passage en solution du Zn solide sous forme de Zn(II)
- après filtration, le cément peut être recyclés (on sépare en particulier le Zn des autres métaux)
- faire la manipulation (peut être fait en live) et s'assurer par un test de l'absence de Cu en solution

3 La purification dans d'autres hydrométallurgie [1] et [3]

- reprendre le cas de l'or
- cette fois, l'idée est de faire une cémentation sur Zn mais pour récupérer le métal d'intérêt
- ensuite, il suffit de repasser en milieu acide pour dissoudre sélectivement Zn et conserver une poudre d'or (procédé Merrill-Crowe)

III Obtention du zinc métallique par électrolyse

1 Prévisions thermodynamiques [4]

- identifier les espèces présentes avant l'électrolyse dans la solution
- les placer sur un diagramme en potentiel standard (on ne se préoccupera pas des problèmes liés à la concentration)
- donner les réactions les plus favorables d'un point de vue thermodynamique

2 Utilisation des courbes intensité-potentiel [4]

- anode : réaction prévue par la thermo a lieu (seule la cinétique est modifiée par la surtension)
- cathode : la surtension cathodique est élevée pour H_3O^+/H_2 -> il y a donc réduction de Zn^{2+} pour former Zn
- choix des électrodes important
- ne pas faire l'électrolyse (manque de temps) mais rappeler le principe d'un électrolyseur

3 Nécessité de la cémentation, conditions industrielles [4]

- reprendre le diagramme intensité-potentiel pour expliquer la nécessité de purifier la solution avant l'électrolyse par cémentation
- donner quelques considérations industrielles : tension et courant de fonctionnement, rendement faratique, production d'une usine classique....

Conclusion [1]

- schéma bilan des opérations hydrométallurgiques : du minerai au métal purifié
- parler de la filière recyclage : reprendre l'exemple de l'or et de l'intérêt de recycler les ordinateurs! (garder du temps pour cette conclusion très "éthique et responsable")

\mathbf{Q}/\mathbf{R}

- 1. Pourquoi fait-on tout de meme de la pyrométallurgie?
- 2. Quel est le réducteur en pyrométallurgie?
- 3. Quelle est la principale impureté dans les minerais de Zinc?
- 4. Pourquoi l'étape de lixiviation est-elle exothermique?
- 5. Que devient la silice?
- 6. Expliquer le test caractéristique du Cu(II) par KI.
- 7. Quelle est la part de l'hydrométallurgie dans la production mondiale de Zn?