

Une vie de zinc*
*Expériences sur l'élaboration, les propriétés
et le recyclage d'un métal*

par J.-L. VIGNES
Centre de Ressources Pédagogiques en Chimie
Économie - Industrie - EXC-1
ENS de Cachan - 94235 Cachan Cedex
M. ABDRAHAB
IPEST - La Marsa - Tunis
J.-M. BABY
Collège Ronsard - 94240 L'Hay les Roses
et C. EUSÈBE
Union Minière - 59950 Auby

L'hydrométallurgie des minerais de zinc

Les expériences présentées dans cet article sont destinées à illustrer, au laboratoire, différents aspects d'un métal largement utilisé dans la vie courante. Ces expériences font appel à du matériel disponible dans les collèges et les lycées et à des produits facilement accessibles ne présentant pas de grandes difficultés d'utilisation. Elles peuvent, en particulier, être mises en œuvre dans le cadre des nouveaux programmes de chimie de la classe de troisième.

Des données physico-chimiques utiles pour interpréter les réactions, bien que ne concernant pas la chimie au collège, sont données dans le texte (produits de solubilité, potentiels d'oxydoréduction, pH de précipitation).

Dans un précédent article [1], nous avons traité le premier stade de la métallurgie du zinc : le grillage des minerais. Dans cet article, nous illustrerons expérimentalement la poursuite des opérations métallurgiques et l'obtention du métal en suivant, le plus près possible, le

* La première partie de cet article est parue dans le B.U.P. n° 766, juillet-août-septembre 1994, page 1193.

principal procédé mis en œuvre industriellement. Dans un dernier article, nous nous intéresserons aux propriétés du zinc et à la fabrication d'un matériau, l'acier galvanisé, qui utilise avec profit les propriétés anticorrosion du zinc. Nous terminerons par le recyclage de ce métal.

1. LA MÉTALLURGIE DU ZINC : ASPECTS INDUSTRIELS ET ÉCONOMIQUES

La métallurgie du zinc, à partir de la calcine (mélange d'oxyde de zinc et de divers autres oxydes) obtenue lors du grillage de minerai [1] a pour but :

- de séparer le zinc des autres éléments présents,
- de réduire le zinc de l'oxyde afin d'obtenir le métal.

1.1. La pyrométallurgie

La métallurgie du zinc peut être réalisée à haute température (d'où le nom de pyrométallurgie) en utilisant, comme agent réducteur, le monoxyde de carbone, dans des installations de type haut fourneau. Le zinc obtenu, appelé zinc d'œuvre, a une pureté de 98,5 %, insuffisante pour les utilisations courantes du zinc. Il doit subir une purification, appelée raffinage, qui consiste à le séparer de ses principales impuretés (plomb et cadmium), par distillation dans des colonnes, selon le procédé New Jersey. Après raffinage, le zinc a une pureté de 99,99 % [2].

Ces opérations pyrométallurgiques sont effectuées, en France, par la société Metaleurop, dans son usine de Noyelles Godault (Pas-de-Calais) qui traite des concentrés mixtes Pb-Zn [3].

Au niveau mondial, la pyrométallurgie est utilisée pour produire environ 10 % du zinc de première fusion (le zinc de première fusion est obtenu directement à partir de minerai, il se distingue du zinc de deuxième fusion obtenu par récupération et recyclage). Dans cet article, nous ne développerons pas l'étude de cette métallurgie, car, son illustration, au laboratoire, est difficile à réaliser.

1.2. L'hydrométallurgie

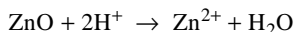
Cette métallurgie, effectuée en solution aqueuse est, pour cette raison, appelé hydrométallurgie. L'hydrométallurgie est également utilisée pour traiter des minerais pauvres de cuivre, les minerais d'uranium, de terres rares, mais c'est pour les minerais de zinc qu'elle

connaît son plus grand succès et concerne une production importante : 90 % de la production mondiale de zinc de première fusion est obtenu selon cette technique. Elle se déroule en quatre étapes successives :

- 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.

1.2.1. Lixiviation [4], [5]

La calcine issue d'un grillage de minerais sulfurés de zinc (blende) réalisé à une température peu élevée (900 à 950°C) afin de préserver la finesse initiale du concentré [1] est attaquée par une solution d'acide sulfurique (180 à 190 g/L, soit environ 2 mol/L). Cette solution est récupérée, à la fin de l'électrolyse, pour être recyclée en amont des opérations hydrométallurgiques. Elle contient également de 30 à 50 g/L d'ions Zn^{2+} qui n'ont pas été récupérés totalement par électrolyse et qui sont ainsi recyclés. La dissolution est effectuée vers 55 à 65°C, la chaleur étant apportée par la dissolution des oxydes. L'oxyde de zinc passe en solution selon la réaction :



Les autres oxydes métalliques présents dans la calcine passent également en solution sauf l'oxyde de plomb qui donne du sulfate de plomb très peu soluble ($\text{pK}_s = 7,8$) [6]. Les métaux précieux, argent et or, restent insolubles ainsi que, en général, la gangue sauf si celle-ci est carbonatée (calcaire ou dolomie). Dans ce dernier cas, le grillage donne CaO et/ou MgO qui par attaque acide donnent du sulfate de calcium (gypse) insoluble ($\text{pK}_s = 5,9$) [6] ou des ions Mg^{2+} en solution. La présence d'une gangue carbonatée présente l'inconvénient d'entraîner une consommation supplémentaire d'acide. Le mercure, éventuellement présent dans le minerai sous forme de sulfure, a été éliminé et récupéré lors du grillage.

La dissolution de ZnO et des autres oxydes se traduit par une consommation d'acide et donc par une augmentation de pH. Cette

* On appelle lixiviation l'attaque d'un minerai par une solution aqueuse réactive, généralement acide ou alcaline. Celle-ci est pratiquée sur de nombreux minerais : cuivre, zinc, uranium...

dissolution dure de une à quatre heures et 75 à 90 % du zinc passe en solution. Le zinc qui reste insoluble est celui qui, lors du grillage, à formé, avec l'oxyde de fer (III), des ferrites [1]. Ce zinc est récupéré par une opération complémentaire (voir ci-dessous, le paragraphe sur la lixiviation acide).

1.2.2. Élimination des ions fer (III) [4],[5]

1.2.2.1. Au cours de la «lixiviation neutre»

Lors de la lixiviation, le milieu est rendu oxydant par injection d'air ou de dioxygène ou par ajout de dioxyde de manganèse ou de permanganate de potassium afin, principalement, d'oxyder les ions Fe^{2+} , éventuellement présents, en ions Fe^{3+} . A ce stade, une partie des ions Fe^{3+} n'est pas dissoute, car ces ions sont inclus dans des ferrites insolubles. La solution passe, de façon continue, de cuves en cuves, le pH de la solution augmentant progressivement, par ajout de calcine, pour atteindre cinq dans la dernière cuve. A ce pH, l'hydroxyde de zinc ne précipite pas mais, par contre, l'hydroxyde de fer (III) précipite comme on peut le constater sur le tableau I. De même, les hydroxydes d'aluminium, gallium, germanium, antimoine, étain et indium précipitent. Les ions, Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} restent, avec Zn^{2+} , en solution. La plus grande partie (environ 60 %) des ions Cu^{2+} est également en solution.

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

Tableau 1 : pH de précipitation de divers hydroxydes [7].

Dans les installations industrielles, ces opérations de lixiviation et d'élimination des ions fer (III) sont réalisées simultanément, la lixiviation se terminant à un pH = 5, proche de la neutralité. Pour cette raison et pour la distinguer de la lixiviation acide pratiquée sur la partie insoluble (voir le paragraphe suivant) cette première lixiviation est appelée «lixiviation neutre».

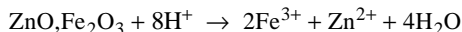
Une décantation permet de séparer la solution des résidus insolubles. La solution a, par exemple, la composition suivante [4] :

Zn^{2+} : 150 g/L	Cu^{2+} : 0,1 à 1 g/L	Ni^{2+} : 2 à 10 mg/L
Mg^{2+} : 5 à 15 g/L	Cd^{2+} : 0,1 à 0,5 g/L	
Mn^{2+} : 2 à 10 g/L	Co^{2+} : 1 à 20 mg/L	

Le résidu solide, peut contenir, si le minerai de départ est riche en fer, une part importante du zinc initialement présent dans le minerai. Il est nécessaire de récupérer ce zinc.

1.2.2.2. Après une lixiviation acide

Le résidu insoluble résultant de la «lixiviation neutre» est attaqué à chaud, 90 à 95°C, par la solution d'acide sulfurique provenant de l'électrolyse (180 à 190 g/L d'acide, 30 à 50 g/L de Zn^{2+}). Dans ces conditions, la ferrite est dissoute et les ions contenus, Fe^{3+} et Zn^{2+} , passent en solution selon la réaction :



Les hydroxydes qui ont précipité lors de la «lixiviation neutre» passent également en solution. La partie insoluble est séparée par décantation puis filtrée et lavée afin de récupérer au maximum les ions Zn^{2+} . A la sortie d'un filtre presse, le résidu obtenu (principalement du sulfate de plomb) a, par exemple, la composition suivante [8] :

SO_4^{2-} : 34,5 %	Zn : 8 %
Pb : 15,4 %	Ag : 1200 g/t
SiO_2 : 15 %	Au : 3 g/t
Fe : 9 %	

Les quantités formées sont importantes, par exemple, 12 000 t/an pour une production annuelle de 100 000 t de Zn [8]. Ce résidu peut être valorisé, si les teneurs en Pb, Ag et Au sont suffisantes, par pyrométallurgie. Cette opération est réalisée par les producteurs de plomb qui peuvent alors récupérer ces métaux.

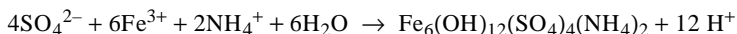
Une des difficultés de l'hydrométallurgie du zinc réside, pour les minerais riches en fer, ce qui est le cas de ceux actuellement exploités, dans l'élimination des ions fer (III). En effet, par élévation de pH, l'hydroxyde de fer (III), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ précipite. Celui-ci peut être séparé

d'une solution par décantation : c'est ce qui se produit lors de la «lixiviation neutre». Mais, si on souhaite, et cela est le cas industriellement, récupérer au maximum les ions Zn^{2+} de la solution, il est nécessaire de filtrer et de laver le précipité. Or, l'hydroxyde de fer (III) est très difficile, sinon impossible industriellement, à filtrer.

Pour résoudre cette difficulté, plusieurs procédés sont utilisés. Nous décrirons le plus ancien et le plus employé, le procédé dit «à la jarosite». L'autre procédé employé, dit «à la goethite», est décrit en annexe.

Les jarosites forment une famille de composés de formule $\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_4\text{M}_2$ avec $\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ag}^+, \text{H}^+ \dots$

Pour former une jarosite, on peut ajouter, à la solution contenant les ions Fe^{3+} à éliminer, du sulfate d'ammonium, à chaud, vers 90°C , et à pH 5 (l'augmentation de pH étant obtenue par ajout de calcine). La jarosite précipite sous forme d'un solide facilement filtrable selon la réaction suivante :



En même temps que les ions fer (III), les éléments suivants sont éliminés par précipitation : Al, Ga, In, Sb, Sn, As et Ge.

La jarosite est décantée, filtrée, en général sous vide, et lavée. La composition du solide obtenu est, par exemple, la suivante [8] :

SO_4^{2-} : 31,5 %	Pb : 2,2 %
Fe : 28 %	As : 0,45 %
Zn : 5,5 %	Cu : 0,3 %
SiO_2 : 5,3 %	Ag : 120 g/t

Les quantités formées sont très importantes, par exemple, 49 000 t/an pour une production annuelle de 100 000 t de Zn [8]. De façon générale, la jarosite n'est pas valorisée. Elle présente un caractère polluant (en particulier dû à la présence d'arsenic) et doit être stockée dans des lagunes étanches. La tendance actuelle est de préférer au procédé «à la jarosite», celui «à la goethite» qui donne, pour une même production de zinc, une quantité de rejets plus faible, ceux-ci présentant l'avantage d'une acidité moindre.

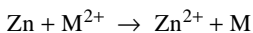
La solution issue de la lixiviation acide réintègre le circuit de traitement, en amont de la «lixiviation neutre».

1.2.3. Purification de la solution [4], [5]

Après lixiviation, dans la solution, outre Zn^{2+} , les ions suivants sont encore présents : Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} . L'élimination de la plupart d'entre eux est effectuée par réduction à l'aide d'un excès important de poudre de zinc. L'emploi de zinc permet d'éviter l'introduction d'ions étrangers. Les potentiels standard d'oxydoréduction sont les suivants [6] :

$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn} : -1,17 \text{ V}$	$\text{Co}^{2+}/\text{Co} : -0,29 \text{ V}$
$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} : -0,76 \text{ V}$	$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni} : -0,25 \text{ V}$
$\text{Cd}^{2+}/\text{Cd} : -0,40 \text{ V}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} : +0,34 \text{ V}$

Les ions Mn^{2+} et Zn^{2+} , non réduits, resteront en solution mais par contre, les autres ions seront réduits selon la réaction :



Avec $\text{M} = \text{Cu}, \text{Cd}, \text{Ni}, \text{Co}$.

Les ions Cu^{2+} et Cd^{2+} sont très facilement réduits, cela est plus difficile pour Ni^{2+} et Co^{2+} qui demandent la présence d'activateurs et une température de 75 à 95°C.

Ces métaux se déposent sur les particules de zinc, d'environ trente micromètres de diamètre. La quantité de zinc utilisée dépend de la teneur en impuretés, elle varie de 25 à 50 kg/t de Zn produit. Cette opération de purification, appelée cémentation, est réalisée, en continu, durant plusieurs heures (de une à huit heures). 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 teneur finale de la solution est, en général, pour chacun des ions Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , et Co^{2+} inférieure à 0,5 mg/L. La solution de Zn^{2+} , est ainsi purifiée des ions susceptibles de se déposer, par électrolyse, en même temps que Zn.

1.2.4. Électrolyse [4], [5]

L'électrolyse est réalisée, dans des cuves en ciment revêtues de PVC, vers 30 à 40°C. La solution contient initialement de 125 à 170 g/L de Zn^{2+} . Elle alimente, en continu, un circuit d'électrolyse contenant de 150 à 190 g/L de H_2SO_4 et de 40 à 60 g/L de Zn^{2+} .

Le potentiel standard d'oxydoréduction du zinc étant de $-0,76 \text{ V}$, à la cathode, le dégagement de dihydrogène devrait être prépondérant. La réduction du zinc n'est possible que du fait de la surtension importante du dihydrogène qui, dans les conditions de l'électrolyse, est supérieure à $0,8 \text{ V}$ à partir d'une faible densité de courant.

Les anodes sont en alliage de plomb contenant de 0,3 à 1 % de Ag, inattaquable en milieu sulfate, les cathodes sont en aluminium. Le pH de la solution, initialement égal à 5, est tel que l'alumine qui recouvre naturellement l'aluminium n'est pas dissoute, ce qui permet de décoller plus facilement le zinc qui se dépose lors de l'électrolyse. La tension est comprise entre 3,2 et 3,7 V, avec une densité de courant de 400 à 700 A/m^2 . Les réactions suivantes ont lieu :

– à la cathode : $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$

– à l'anode : $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^-$

Les ions Mn^{2+} qui restent dans la solution s'oxydent en MnO_2 sur l'anode en Pb.

Zn se dépose sur la cathode d'où il est décollé, en général, toutes les quarante-huit heures par pelage (ou stripping). La production, par cellule, peut atteindre 3 t/jour avec, par cellule, jusqu'à quatre-vingt six cathodes de $1,6 \text{ m}^2$ (simple face). 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 (qui provient des anodes). Il n'a pas besoin de subir un raffinage ultérieur.

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

1.3. La production de zinc : aspects économiques [2], [9]

Productions de zinc : en 1992, en 10³ t

– Monde : 6 893,	
– Union européenne : 1 827.	
Japon : 729	Allemagne : 383
Canada : 672	Espagne : 352
Chine : 632	Australie : 333
ex URSS : 470	France : 305
États-Unis : 399	Corée du Sud : 256

Groupes industriels : principaux groupes mondiaux

Union Minière (Belgique, France), Pasminco (Australie, Pays-Bas, Royaume-Uni), Metaleurop (France, Allemagne), Cominco et Noranda (Canada), Metallgesellschaft (Allemagne).

Principales usines européennes : en 1994, en 10³ t de capacités annuelles de production

Allemagne :	Ruhrzink à Datteln (200)
	Metaleurop à Nordenham (130)
	Metallgesellschaft à Duisburg (100)
Belgique :	Union Minière à Balen (195)
Espagne :	Asturiana de Zinc à Avilès (320)
France :	Union Minière à Auby (215)
	Metaleurop à Noyelles Godault (100)
Finlande :	Outokumpu à Kokkola (170)
Italie :	Enirisorse en Sardaigne (153)
	Pertusola Sud à Crotone (100)
Norvège :	Norzink à Odda (140)
Pays-Bas :	Budelco à Budel (205)
Royaume-Uni :	Pasminco à Avonmouth (105)

Situation française : en 1993

- Production de zinc de première fusion : 309 774 t.
En 1991, le recyclage avait porté sur 95 900 t de Zn.
- Consommation de zinc de première fusion : 218 534 t.
- Importations (1992) : 97 900 t
(Allemagne : 27 %, Belgique : 19 %, Pays-Bas : 18 %).

- Exportations (1992) : 146 800 t
(Belgique : 66 %, Allemagne : 22 %).
- Usines métallurgiques de première fusion : en capacités annuelles de production :
 - par hydrométallurgie à Auby (59) par Union Minière : 215 000 t de Zn raffiné,
 - par pyrométallurgie à Noyelles-Godault (62) par Metaleurop : 100 000 t de Zn raffiné.

2. L'HYDROMÉTALLURGIE DU ZINC : ILLUSTRATION AU LABORATOIRE

Nous proposons de réaliser une succession d'opérations (schématisées dans la figure 1) qui suivent, du mieux possible, le procédé industriel. Toutefois, nous avons simplifié la précipitation du fer selon le procédé à la jarosite. En conséquence, le rendement d'extraction du zinc est diminué. De même, nous avons privilégié la rapidité de l'expérience au détriment du rendement d'extraction, ce dernier dépendant fortement de la durée de dissolution de la calcine. De ce fait, nous avons pris le parti de ne traiter que l'aspect qualitatif de cette hydrométallurgie. En général, en amont et en aval de chaque opération, nous proposons des tests de caractérisation des ions concernés par l'opération.

Minerai de départ

Nous conseillons, afin de se rapprocher au mieux des conditions industrielles, de partir d'un minerai sulfuré synthétique, en poudre fine, ayant la composition suivante :

Zn : 46 %	Pb : 5 %
S : 30 %	Cu : 5 %
Fe : 10 %	

Soit pour 100 g de minerai les pesées suivantes :

ZnS : 70,2 g	PbS : 5,8 g
FeS : 15,7 g	CuO : 6,3 g
SiO ₂ : 2,0 g	

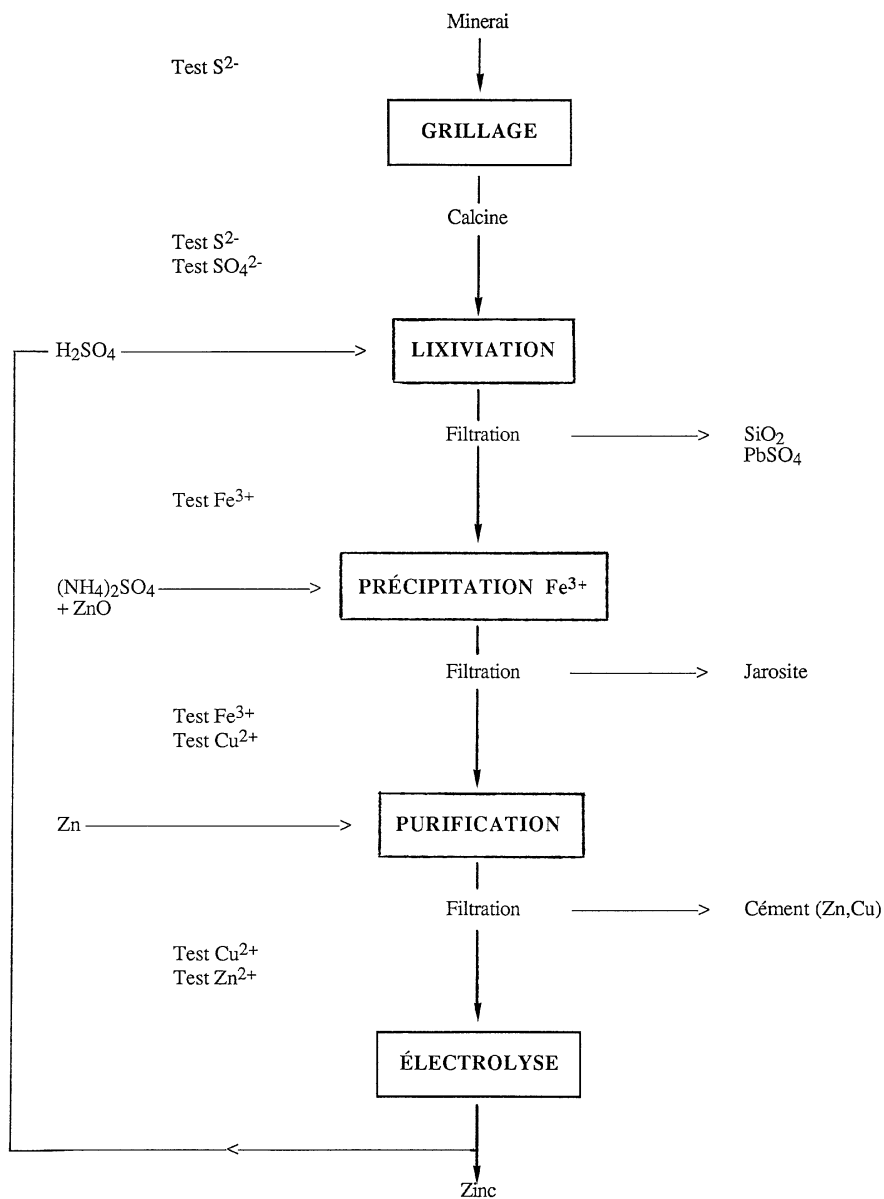


Figure 1 : Schéma des opérations hydrométallurgiques, au laboratoire.

Remarques :

- le cuivre est introduit sous forme d'oxyde car, dans les catalogues courants de produits chimiques, il est difficile de le trouver sous forme de sulfure,
- pour cette même raison, le sulfure de fer utilisé est du sulfure artificiel (qu'il faut au préalable broyer), au lieu de la pyrite (FeS_2) présente dans les minerais,
- SiO_2 représente la gangue qui reste, en partie, présente après la concentration. La silice (nous avons utilisé du sable de Fontainebleau, mais tout sable ferait l'affaire) pourrait être remplacée, par exemple, par du calcaire.

Grillage du minerai

Nous avons décrit dans un article précédent [1] le grillage, au laboratoire, d'un minerai sulfuré de zinc. Pour utiliser, en hydroméallurgie, la calcine produite, nous conseillons de griller une plus grande quantité de minerai (13 g). Le grillage peut être réalisé plus facilement, bien que moins pédagogiquement, directement dans un têt à rôtir (de 80 mm de diamètre), à la flamme d'un bec Bunsen, pendant environ dix minutes, en remuant régulièrement le minerai afin qu'il soit totalement grillé (figure 2). Il est préférable d'effectuer ce grillage sous une hotte, le dégagement de SO_2 n'étant pas négligeable.

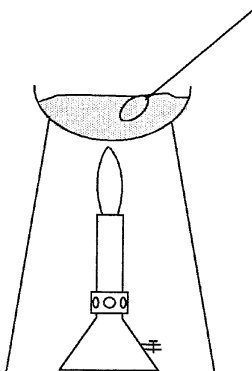


Figure 2 : Grillage du minerai.

Afin d'éviter l'étape du grillage, on peut partir directement d'un mélange d'oxydes. Dans ce cas, il faut éviter de prendre de l'oxyde de fer (III) du commerce qui est difficilement soluble, à froid, dans H_2SO_4 à 2 mol/L mais plutôt introduire les ions Fe^{3+} à partir de sulfate de

fer (III) (à environ 6 H₂O). Pour 107,8 g de «calcine» les pesées peuvent être les suivantes :

ZnO : 48,7 g	PbO : 5,4 g
Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·6 H ₂ O : 45,4 g	CuO : 6,3 g
SiO ₂ : 2 g	

Risques et précautions particuliers

Aucun sinon l'utilisation d'acide sulfurique à 2 mol/L et éventuellement d'une hotte lors du grillage.

2.1. Lixiviation

Matériel et produits

- 1 bécher de 100 mL,
- 1 nécessaire à filtration : entonnoir, support de filtration, papier filtre,
- 1 thermomètre (0 à 100°C),
- 1 agitateur magnétique (éventuellement),
- 1 balance au gramme (un pèse-lettre est utilisable),
- 40 mL de solution aqueuse de H₂SO₄, 2 mol/L.

Dans le bécher, on place environ 13 g de calcine (minerai grillé) avec 40 mL de H₂SO₄ à 2 mol/L. L'ensemble est agité. On peut noter l'élévation de température (jusqu'à 60°C). Après, environ deux minutes, la solution est filtrée. La silice, le plomb sous forme de sulfate insoluble ainsi que le zinc et le fer inclus dans la ferrite sont éliminés. La solution a la couleur bleue des ions de Cu (II).

2.2. Élimination des ions fer (III)

Matériel et produits

- 1 bécher de 100 mL,
- 1 nécessaire à filtration : entonnoir, support de filtration, papier filtre,
- 1 thermomètre (0 à 100°C),
- 1 agitateur magnétique (éventuellement),
- 1 balance au gramme (un pèse-lettre est utilisable),
- 1 pH-mètre ou du papier pH,
- 1 bec Bunsen,

- 1 tube à essais
- oxyde de zinc (ZnO) solide,
- sulfate d'ammonium $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ solide,
- solution aqueuse de thiocyanate de potassium (KSCN) ou d'hexacyanoferrate (II) de potassium $(\text{K}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6)$ environ 0,02 mol/L.

La présence, dans la solution, des ions fer (III) est mise en évidence, dans un tube à essais, sur quelques mL de prélèvement, à l'aide d'ions thiocyanate (formation d'un complexe rouge) ou d'ions hexacyanoferrate (II) (formation d'un précipité de bleu de Prusse).

A la solution obtenue après lixiviation, on ajoute environ 3,5 g de sulfate d'ammonium et, à l'aide d'un bec Bunsen, on chauffe la solution à environ 90°C. Lors du chauffage, on ajoute de l'oxyde de zinc (environ 3 g) afin d'augmenter le pH et atteindre 4,5 à 5. La quantité de ZnO à ajouter dépend des conditions de dissolution. Dans tous les cas, il ne faut pas dépasser un pH de 5 afin d'éviter la précipitation de l'hydroxyde de zinc. Sinon, ajouter de l'acide sulfurique 2 mol/L pour maintenir le pH à la bonne valeur. Un précipité brun-rouge de jarosite apparaît. Après filtration, la jarosite est éliminée, la solution obtenue est bleue.

Un test à l'aide d'ions thiocyanate ou hexacyanoferrate (II) montre l'absence, dans la solution, des ions Fe^{3+} .

Remarques :

- pour augmenter le pH nous préférons ajouter de l'oxyde de zinc pur plutôt que de la calcine, comme cela est pratiqué industriellement, afin de ne pas introduire, à ce niveau, de nouvelles phases insolubles,
- afin de vérifier les difficultés de filtration de l'hydroxyde de fer (III) on peut opérer sans ajout de sulfate d'ammonium. Dans ces conditions, on constatera, après filtration, que la solution n'est pas bleue, mais verte, cette couleur étant due à la présence, avec le bleu des ions Cu^{2+} , d'une fine suspension, rouille, de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, qui a traversé le filtre. Au cours du temps, on constate la décantation de l'hydroxyde de fer (III) et la réapparition de la coloration bleue.

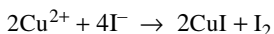
2.3. Purification de la solution

Matériel et produits

- 1 bécher de 100 mL,

- 1 nécessaire à filtration : entonnoir, support de filtration, papier filtre,
- 1 agitateur magnétique (éventuellement),
- 1 balance au gramme (un pèse-lettre est utilisable),
- 1 tube à essais,
- zinc en poudre fine,
- solution aqueuse d'iodure de potassium (KI), environ 0,1 mol/L et empois d'amidon ou solution concentrée de NH_3 .

La présence des ions Cu^{2+} , caractérisée par la couleur bleue de la solution peut également être mise en évidence, dans un tube à essais, à l'aide d'ions I^- . Sur un prélèvement de quelques ml de solution, verser quelques gouttes de solution de KI. La réaction suivante a lieu :



La présence de Cu^{2+} est caractérisée par l'apparition de la couleur brune du diiode (qui en présence d'empois d'amidon donne une coloration bleue) et la formation d'un précipité blanc d'iodure de cuivre (I), CuI qui en présence du diiode et des ions Cu^{2+} , apparaît vert-jaune.

Pour mettre en évidence la présence des ions Cu^{2+} , on peut aussi ajouter, au prélèvement de solution, quelques gouttes de solution concentrée de NH_3 . Il se formera simultanément un précipité blanc de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ et un précipité bleu de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, ce dernier étant soluble dans un excès de NH_3 concentré en donnant un complexe bleu, caractéristique des ions Cu^{2+} .

Après élimination des ions fer (III), ajouter environ 0,3 g de zinc en poudre. Après quelques secondes d'agitation, filtrer. La coloration bleue de la solution disparaît. Les tests précédents montrent l'absence des ions Cu^{2+} .

2.4. Électrolyse

Matériel et produits

- 1 bécher de 100 mL,
- 1 batterie ou pile de 4,5 V,
- 1 plaque d'aluminium,
- 1 plaque de plomb,

- 1 tube à essais,
- 1 spatule ou un couteau,
- 1 milliampèremètre (facultatif),
- solution concentrée de NaOH.

Avant électrolyse, la présence, dans la solution, des ions Zn^{2+} peut être mise en évidence, sur un prélèvement dans un tube à essais, en ajoutant une solution diluée de NaOH. Il se formera un précipité de $\text{Zn}(\text{OH})_2$, blanc, soluble, par formation d'un ion complexe, dans un excès de NaOH.

L'électrolyse de la solution purifiée est réalisée entre une cathode en aluminium et une anode en plomb selon le schéma représenté sur la figure 3. Dans nos conditions expérimentales, l'intensité du courant est de 150 à 300 mA. Un chauffage, non indispensable, à environ 40°C , permet d'augmenter la densité de courant.

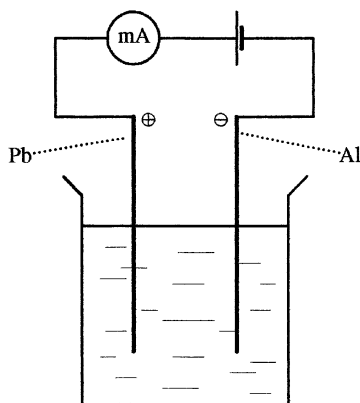


Figure 3 : Électrolyse de la solution de Zn^{2+} .

On observe un dégagement gazeux à l'anode (dioxygène) et le dépôt de zinc à la cathode. Ce dernier est difficilement visible en cours d'électrolyse. Il faut plusieurs dizaines de minutes pour constater visuellement la formation de ce dépôt. Après électrolyse, qui pour augmenter la quantité de zinc déposé peut durer plusieurs heures, le zinc est décollé par pelage à l'aide d'une spatule ou d'un couteau. Après séchage dans une étuve, le zinc formé peut être pesé. Nous avons trouvé pour une durée d'électrolyse de deux heures et dans des conditions très éloignées des conditions industrielles, de 200 à 400 mg de Zn déposé.

Après électrolyse, la solution peut être recyclée en début d'expérience pour dissoudre la calcine. Un ajout de solution d'acide sulfurique, 2 mol/L, sera peut-être nécessaire pour obtenir une solution de dissolution possédant un pH de départ adéquat (0,5 à 1).

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier pour leur aide, G. ANDRÉ, les techniciens du département de chimie de l'ENS de Cachan et plus particulièrement Mme D. JALASJA et Mlle M. TOURAULT ainsi que les étudiants en première année (1993-94) de l'ENS de Cachan et du Magistère de Physicochimie Moléculaire de l'Université d'Orsay qui ont bien voulu tester les expériences.

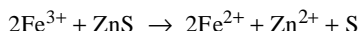
BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.-L. VIGNES, M. ABDRAHAB et J.-M. BABY : «*Une vie de zinc : les minerais de zinc et leur grillage*» - B.U.P. n° 766 - juillet-août-septembre 1994.
- [2] J.-L. VIGNES, G. ANDRÉ et F. KAPALA : «*Données industrielles, économiques, géographiques sur des produits chimiques (minéraux et organiques), métaux et matériaux*» - sixième édition, 1994 - Union des Physiciens et Centre de Ressources Pédagogiques en Chimie : Économie et Industrie - EXC-1 (ENS de Cachan).
- [3] Documents et informations de Metaleurop - usine de Noyelles Godault - 62950 NOYELLES GODAULT.
- [4] M. DARCY : «*Métallurgie du zinc*» - Techniques de l'Ingénieur - 1988.
- [5] A. VAN CEULEN et C. EUSEBE : «*Hydrométallurgie du zinc et du plomb*» - Revue de Métallurgie - juillet-août 1982 - p. 367.
- [6] M. BERNARD et F. BUSNOT : Chimie générale et minérale, aide mémoire Dunod - 1978.
- [7] G. CHARLOT : «*L'analyse qualitative et les réactions en solution*» - Masson - Paris - 1963 - p. 94.
- [8] A. VAN CEULEN et C. EUSEBE : «*Traitement des résidus de l'hydrométallurgie du zinc*» - Revue de Métallurgie - octobre 1982 - p. 569.
- [9] Annuaire statistique 1992 - Metaleurop - 58, rue Roger Salengro - 94126 FONTENAY-sous-BOIS Cedex.

Annexe

Procédé dit «à la goethite» [4], [8]

Afin d'éliminer le fer (III), la solution provenant de la lixiviation acide est traitée, à 95°C, par de la blende non grillée. Les ions Fe^{3+} sont réduits en Fe^{2+} , du soufre précipite selon la réaction :

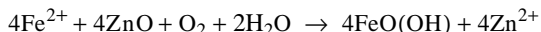


Les potentiels standard des couples d'oxydoréduction mis en jeu sont les suivants [6] :



Le résidu solide (contenant le soufre formé et la blende non dissoute) réintègre le circuit de traitement en amont du grillage.

Le pH est ensuite augmenté, par ajout de calcine (ZnO), pour atteindre $\text{pH} = 3$ et les ions fer (II) sont oxydés en fer (III) par de l'air ou du dioxygène, injecté dans la solution selon la réaction :



Les ions Fe^{3+} précipitent sous forme de goethite, $\text{FeO}(\text{OH})$. En fin de précipitation la solution contient moins de 1 g/L d'ions du fer.