

I-5-Élaboration du zinc

Le zinc est associé à de nombreuses applications industrielles tel que la protection contre la corrosion du fer, informatique, industries chimiques...

À l'état naturel, le zinc se trouve sous trois états : à l'états d'oxyde, à l'états sulfure et à l'états de sel (sulfate ; carbonate). Avec lesquels il forme des minerais zincifères de valeur.

Les espèces minéralogiques les plus courantes sont :

- la sphalérite (ZnS);
- willémité (Zn_2SiO_4)
- zincite (ZnO)
- la smithsonite ($ZnCO_3$)
- franklinite ($Zn(FeO_2)O_2$)
- hemimorphite ($Zn_4SiO_7(OH)_2H_2O$)
- la marmatite (sulfure de zinc (ZnS) contenant de sulfure de fer (FeS)).

Comme tous les autres métaux, le zinc est présent en diverses concentrations. La sphalérite est la forme de minerai du zinc sulfuré, abondant, et constitue la matière première utile. La blende est souvent associée à la galène (PbS) mais elle contient aussi des inclusions d'autres métaux (Cu, Cd, Ag, Ge, Ba).

I-5-1- Concentration

Après l'exploitation minière et l'extraction du minerai de zinc, l'action de traitement physique permet d'éliminer une quantité importante de la gangue. La première opération de la minéralurgie en vue de l'obtention de concentrés consiste en des processus successifs de fragmentation, tamisage et triage, qui les transforment en poudre. Dans le cas blende, une flottation est habituellement réalisée.

Par un traitement de flottation puis de décantation, qui consistent à faire remonter à la superficie la quantité la plus riche du minerai pour le séparer des boues qui restent au fond du bain, on obtient un concentré contenant 40 à 60 % de Zinc. Lors de la séparation le minerai n'est pas transformé chimiquement, il reste sous forme initial.

La flottation (Figure I-5-1) est réalisée dans des bassins dans lesquelles le minerai fragmenté est mis en suspension aqueuse [14].

Des ajouts éventuels sont exécutés pour contrôler le pH dans la cuve de mise en solution, constituer des mousses stables, changer les propriétés de surface des grains à l'aide de

collecteurs. D'autres ajouts permettent de moduler l'action des agents collecteurs : des déprimants augmentent le mouillage, des activants annulent les effets des déprimants. Par ailleurs, une arrivée d'air permet de former des bulles qui entraînent en surface les éléments valorisables qui se retrouvent dans les "mousses". Ces dernières, après séchage, donnent des concentrés.

Il est également possible de séparer sélectivement divers sulfures métalliques d'une part de la gangue et d'autre part entre eux.

Après séparation les concentrés comprennent environ 53 % de métal sous forme de sphalérite.

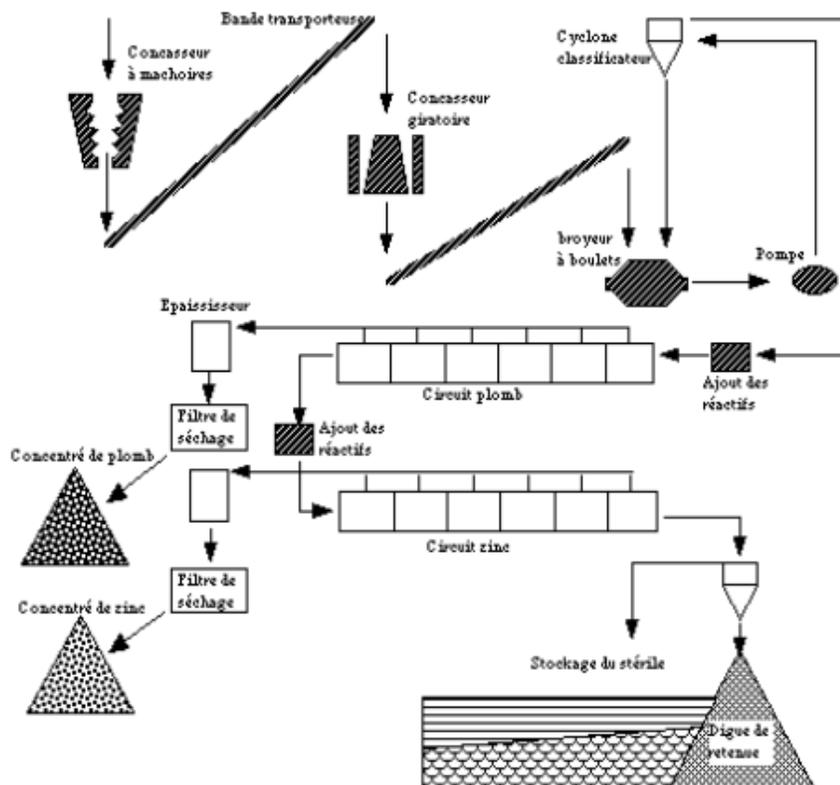


Figure I-5-1- Schéma de principe d'un circuit de flottation de Plomb-Zinc [14]

I-5-2-Procédés d'élaboration du Zinc :

La production de zinc métal à partir de concentré est réalisée suivant deux procédés technologiques :

- par voie sèche (pyrométallurgie)
- ou par voie humide (hydrométallurgie)

I-5-2-1-Procédé par pyroméallurgie :

La pyroméallurgie de zinc (Figure I-5-2) est un processus métallurgique thermique utilisé pour séparer et récupérer le zinc métallique. Le procédé est constitué de 3 étapes :

- Grillage de la blende pour obtenir le zinc sous forme d'oxyde
- Réduction de l'oxyde pour obtenir le métal
- Affinage du zinc pour supprimer les impuretés.

I-5-2-1-1- Grillage des sulfures :

Le grillage a pour but de transformer la sphalérite en oxyde de zinc (calcine). L'obtention de l'oxyde (ZnO) est effectuée à une température comprise entre 910 et 980 °C. L'équation-bilan s'écrit :



$$\Delta H = -445 \text{Kj/mole}$$

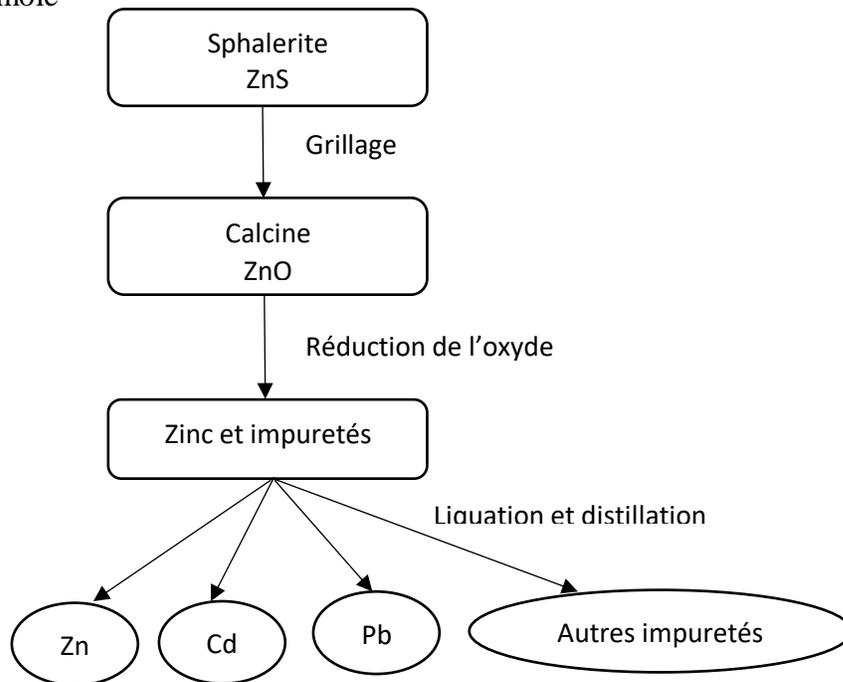


Figure I-5-2- Opération technologique d'extraction du zinc par pyroméallurgie

I-5-2-1-2- Réduction de l'oxyde de Zinc:

Elle est réalisée, dans des hauts fourneaux par le monoxyde de carbone (CO) qui est produit par combustion de carbone, on associe un fondant permettant la fusion de la gangue.



Le chauffage se fait à une température de 1300°C. Le Zinc produit est à l'état gazeux (8% du mélange gazeux qui contient aussi, CO, CO₂, N₂ et H₂). Le Zinc métallique produit est à l'état gazeux, sa récupération se réalise par condensation.

I-5-2-1-3- Affinage :

Le mélange de zinc obtenu lors des opérations de réduction contient des impuretés (plomb, fer, cadmium ...). Pour augmenter le pourcentage en zinc, le mélange est affiné par deux opérations : la liquation et la distillation.

Les réactions se déroulent dans un haut fourneau selon le procédé ISP permettant un fonctionnement en continu. Le haut fourneau est chargé par sa partie supérieure (le gueulard). A l'oxyde de zinc et au coke, on joint un fondant permettant la fusion de la gangue. L'air est injecté à la base du réacteur ainsi qu'à la partie supérieure. La réaction de combustion du carbone au double intérêt de produire du monoxyde de carbone et de fournir la chaleur nécessaire aux réactions de réduction de l'oxyde de zinc. Le zinc est récupéré sous forme gazeuse,

Le mélange gazeux est refroidi par une pluie de plomb liquide à 450°C. Seul le zinc se liquéfie pour donner avec le plomb un alliage qui se sépare en deux phases lorsqu'il est refroidi. Cette opération s'appelle la liquation. De même la solubilité du fer décroît fortement.

Pour récupérer un zinc pur, il faut aller à une opération de distillation fractionnée pour séparer les différents constituants métalliques en se basant sur leurs températures de fusion. Pour cela, on chauffe le mélange de métaux qui permet de le rendre gazeux. A l'aide de nombreuses colonnes de distillation on sépare les métaux en les condensant.

I-5-2-2- Procédé par Hydrométallurgie

L'Hydrométallurgie de zinc (Figure I-5-3) est un processus métallurgique réalisé après grillage de la sphalérite, Les procédures de lixiviation pour solubiliser le zinc sous forme de ZnSO₄. La cémentation pour enlever les impuretés (Co, Ni, Cd et Cu) de la solution de

sulfate de zinc. Les procédures d'extraction du zinc métal seront finies par l'électrolyse qui transforme sulfate de zinc en métal par dépôt solide électrolytique.

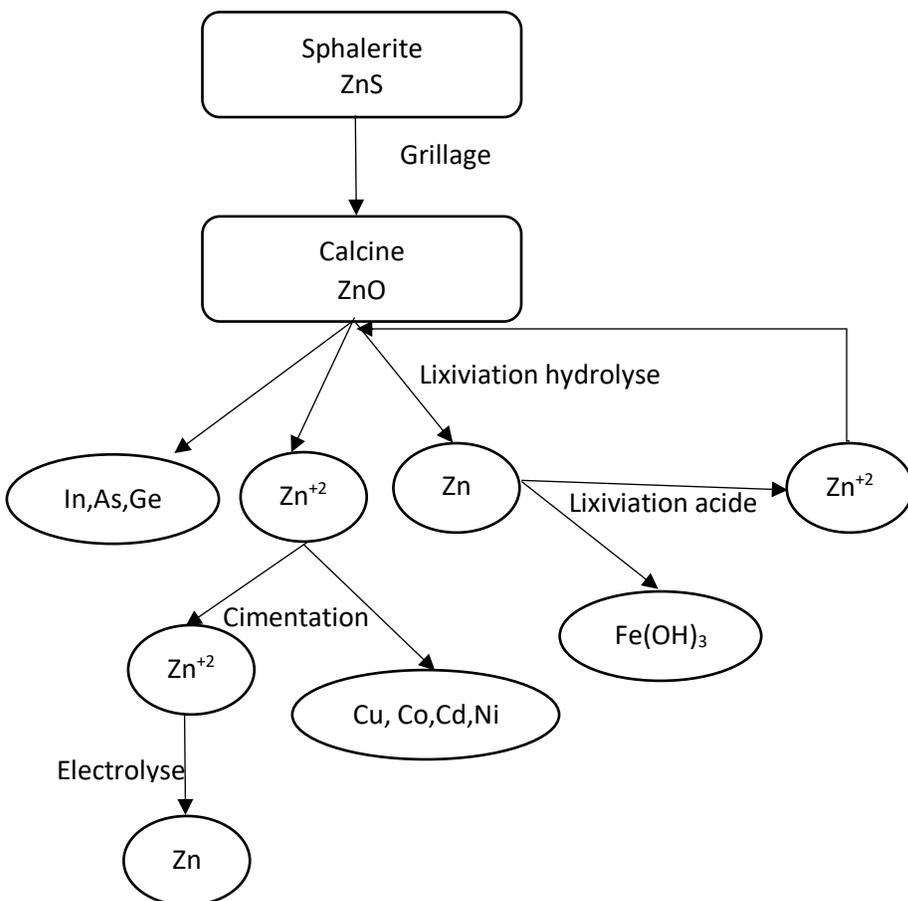


Figure I-5-3- Opération technologique d'extraction du zinc par hydrométallurgie

I-5-2-2-1- - Lixiviation :

La lixiviation est l'opération qui permet à la mise en solution de la calcine pour extraire le zinc sous forme $ZnSO_4$ qui après purification des éléments nuisibles alimentera les halles d'électrolyse.

La lixiviation se réalise en milieu neutre et acide.

La lixiviation neutre permet à produire une solution de sulfate de zinc. Le cadmium, le cuivre et le cobalt sont récupérés lors de la purification par cimentation. L'oxyde de zinc est soluble dans l'acide sulfurique dilué suivant la réaction :



La mise en solution se fait dans des bacs. L'injection d'air sous une pression conduit un déplacement montant à la pulpe et oxyde le fer ferreux en fer ferrique. Ce dernier est déposé sous forme d'hydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_3$ amenant avec lui As, Ge, Sb, Sn...

Pour un grillage imparfait, il se trouve une quantité de sulfure de zinc dans le grillé. Puisque sulfure de zinc étant un puissant réducteur va gêner l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique. Dans ce cas il devrait d'ajouter le MnO_2 au niveau de bacs de mélange et KMnO_4 au niveau des bacs de lixiviation. Les ferrites de zinc et silicates sont insolubles dans l'acide et réduit la récupération de métal.

A la sortie du dernier bac on additionne un flocculant pour agglomérer les grains solides et permet une décantation parfaite.

La lixiviation acide traite les boues de la lixiviation neutre, accomplit la mise en solution et augmente le rendement de zinc non extrait de la lixiviation neutre.



Les insolubles, sont la gangue, les ferrites de zinc et de plomb sont déposées dans un bac de décantation crée pour cela. La lixiviation acide est effectuée comme la lixiviation neutre avec ajout de flocculant, de retour- cellules et injection d'air.

I-5-2-2-2- Purification :

Les processus de purification consistent à traiter la solution produite par les décanteurs de la lixiviation neutre. Cette solution comporte des impuretés qui dérangent le processus d'électrolyse. Il devra débarrasser toutes les impuretés par les processus de purification. Deux opérations technologiques sont à considérer, et qui peuvent avoir à chaud ou à froid

- Cémentation
- Filtration

Dans la cémentation, les impuretés sont débarrassées sous forme de ciment, l'agent de cémentation est la poudre de zinc.

Pour la purification à chaud, les impuretés sont débarrassées de la solution de manière à pouvoir avoir un excellent rendement à l'électrolyse du zinc qui demande que les solutions électrolytiques soient pures.

À la sortie de la purification à chaud, la solution est envoyée vers la filtration dans les filtres presses, puis vers les bacs de purification à froid.

La purification à froid comporte à débarrasser de Cd et Tl afin de récupérer un zinc de qualité SHG.

Le Repulpage est le processus technologique qui pour but à traiter les décantations solides après la purification. Cette opération a pour objectif de récupérer le Zn mis en excès dans la cémentation, et puis de récupérer le Cd et le Cu inclus dans les boues. Cette opération est effectuée dans un milieu neutre puis dans un milieu acide.

I-5-2-2-3 - Electrolyse :

La solution ZnSO₄ produite sera traitée par électrolyse pour la production du Zn cathodique. Un courant électrique continu traverse la solution et transforme ZnSO₄ en Zn métallique par déposition en mettant un potentiel entre anode-cathode introduite dans des cellules contenant une solution acide. Les ions de Zn se déposent à la cathode, pour réduits en Zn métallique, également les ions OH⁻ sont neutralisés à l'anode, avec dégagement d'O₂.

Réaction à la cathode :



Réaction à l'anode :



Réaction de base :

Corps dissociés :



Ions réagissant :

