

Zinc

Minerais : principal : blende ou sphalérite (ZnS), autres : smithsonite ($ZnCO_3$), hémimorphite ou calamine ($Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$). La blende représente 95 % de la production minière.

La teneur des minerais tout venant est comprise entre 4 et 20 % de Zn. 80 % des exploitations minières représentant 64 % de la production sont souterraines, 8 % (15 % de la production) à ciel ouvert et 12 % (21 % de la production) associent les 2 types d'exploitation. En 2009, il y a 144 mines en exploitation dans le monde.

Minéralurgie ou concentration :

Après extraction du minerai, celui-ci subit un traitement physique consistant à éliminer une grande partie de la gangue. Dans le cas des minerais sulfurés, une flottation est généralement effectuée. La flottation consiste à séparer d'une part les parties valorisables d'un minerai et d'autre part la gangue, en jouant sur leurs propriétés de surface et plus particulièrement sur le caractère hydrophobe ou hydrophile (mouillant) de celles-ci.

Avant de pouvoir séparer les constituants du minerai, il faut "libérer" les particules valorisables par broyage qui sera d'autant plus poussé que, par exemple les sulfures métalliques à récupérer, seront disséminés dans le minerai sous forme de fines particules. Ainsi, les blocs de quelques m^3 extraits de la mine seront broyés jusqu'à atteindre quelques dizaines à quelques centaines de micromètres.

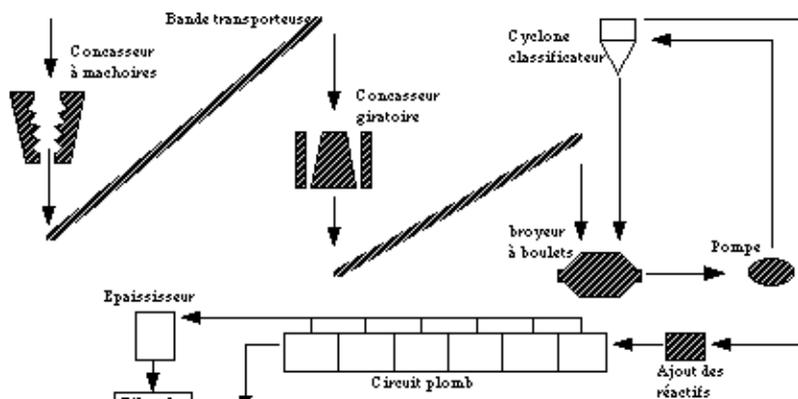
La flottation est réalisée dans des cuves dans lesquelles le minerai broyé est mis en suspension aqueuse. Des ajouts éventuels sont effectués pour ajuster le pH, modifier les propriétés de surface des particules à l'aide de collecteurs, former des mousses stables. D'autres ajouts permettent de moduler l'action des agents collecteurs : des déprimants augmentent le mouillage, des activants annihilent 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 des mousses en formant une écume. Cette dernière, après séchage, donne des concentrés.

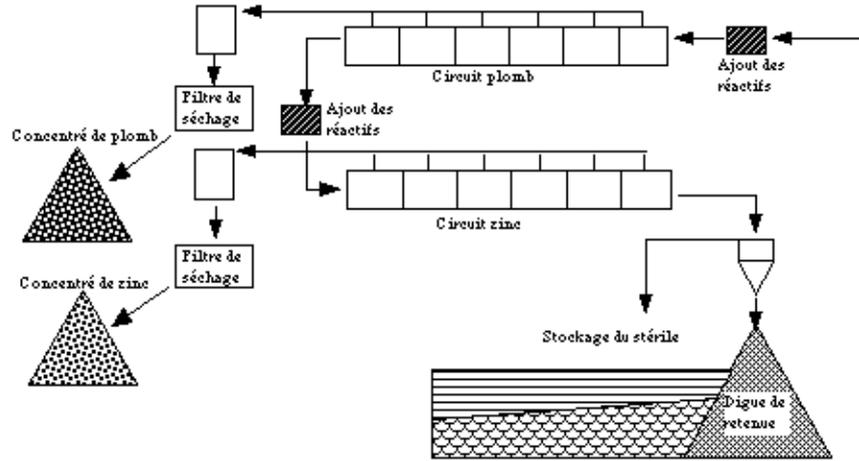
Il est également possible de séparer sélectivement divers sulfures métalliques d'une part de la gangue et d'autre part entre eux.

Après flottation les concentrés contiennent de 40 à 60 % de Zn (en moyenne 53 %) sous forme de sulfure de zinc ZnS . Lors de la flottation le zinc n'est pas transformé chimiquement, il reste sous forme de sulfure.

En général, la concentration est effectuée dans des installations voisines de l'extraction minière, les concentrés étant évacués, par voie maritime, vers les installations de traitement métallurgique. Le schéma ci-dessous illustre les opérations de concentration par flottation.

Schéma de principe d'un circuit de flottation différentielle





Exemple de flottation concernant un minerai contenant de la blende, de la pyrite et de la galène, dans une gangue de calcite et de dolomie.

Broyage : le minerai a été broyé pour que 80 % du produit passe au tamis de 170 microns.

Flottation : les résultats moyens du traitement par flottation sont les suivants :

Produits	Masse en %	Teneur en Pb	Teneur en Zn
Tout-venant	100,0	5,7	6,9
Concentré galène	7,2	70,9	3,6
Concentré blende	10,3	0,5	52,1
Rejet final	82,5	0,7	1,6

Consommations de réactifs :

	Circuit plomb		Circuit zinc
CaO	1500 g/t	CaO	2560 g/t
NaCN	70 g/t	CuSO ₄	300 g/t
Ethyl et amyloxanthate	70 g/t	Ethyl et amyloxanthate	120 g/t
Huile de pin	5 g/t		

Composition des concentrés obtenus :

Éléments	Concentré galène	Concentré blende
Zn %	4,7	50,3
S %	16,7	31,5
Pb %	70,0	1,0
Cu %	1,0	0,50
Cd %		0,15
Fe %	6,0	11,10
Sn %		0,007
Bi %	0,02	
CaO %	0,6	0,5
MgO %		0,3
SiO ₂ %	0,4	0,25
Al ₂ O ₃ %		0,8

SiO ₂ %	0,4	0,25
Al ₂ O ₃ %		0,8
Ag g/t	800	70
Sb g/t	0,2	0,01
As g/t	0,3	0,15

Hydrométallurgie : elle se déroule en 4 étapes.

- **Lixiviation** : la calcine est attaquée par une solution diluée d'acide sulfurique (180 à 190 g/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 Zn²⁺ 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 :



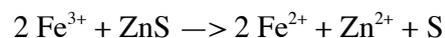
Les autres oxydes métalliques présents dans la calcine passent également en solution sauf l'oxyde de plomb qui donne du sulfate de plomb très peu soluble. Les métaux précieux, argent et or, restent insolubles ainsi que, en général, la gangue, si celle-ci est siliceuse.

La dissolution de ZnO et des autres oxydes se traduit par une consommation d'acide et donc par une augmentation de pH. Cette dissolution dure de 1 à 4 heures et de 75 à 90 % du zinc passe en solution. Le zinc qui reste insoluble est celui qui, lors du grillage, a formé, avec l'oxyde ferrique, des ferrites. Ce zinc est récupéré par une opération complémentaire.

- **Élimination des ions ferriques** : lors de la lixiviation, appelée lixiviation neutre, 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 Fe²⁺, éventuellement présents, en ions Fe³⁺. A ce stade, tous les ions Fe³⁺ ne sont pas dissous, une partie est incluse dans les 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 5 dans la dernière cuve. A ce pH, l'hydroxyde ferrique précipite. Une décantation permet de séparer la solution des résidus insolubles.

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 en attaquant ce résidu, à chaud, vers 90 - 95°C, par la solution d'acide sulfurique provenant de l'électrolyse. Dans ces conditions, la ferrite est dissoute et les ions contenus, Fe³⁺ et Zn²⁺, passent en solution. Cette opération est appelée lixiviation acide.

Toute la difficulté 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 ferriques. En effet, par élévation de pH, l'hydroxyde ferrique Fe(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 Zn²⁺ de la solution, il est nécessaire de filtrer et de laver le précipité. Or, l'hydroxyde ferrique est très difficile, sinon impossible industriellement, à filtrer. Pour résoudre cette difficulté, plusieurs procédés sont utilisés, le plus employé a été longtemps celui dit "à la jarosite", les jarosites formant une famille de composés de formule Fe₆(OH)₁₂(SO₄)₄M₂ avec M = Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Ag⁺, H₃O⁺... qui, par ailleurs ont été mises en évidence sur Mars, preuve de la présence d'eau au moment de la formation de ce minéral. Le procédé le plus employé actuellement est celui dit "à la goethite". La solution provenant de la lixiviation acide est traitée, à 95°C, par de la blende non grillée. Les ions Fe³⁺ sont réduits en Fe²⁺ selon la réaction :



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

Le pH de la solution est augmenté, par ajout de calcine, pour atteindre environ 3, en présence de dioxygène pur ou d'air afin d'oxyder les ions Fe²⁺. La réaction mise en jeu est la suivante :



Les ions Fe³⁺ précipitent sous forme de goethite FeO(OH) et sont ainsi éliminés de la solution qui contient moins de 1 g/L d'ions Fe³⁺.

La solution issue de la lixiviation acide réintègre le circuit de traitement, en amont de la "lixiviation neutre". En même temps que les ions ferriques, les éléments suivants sont

La solution issue de la lixiviation acide réintègre le circuit de traitement, en amont de la "lixiviation neutre". En même temps que les ions ferriques, les éléments suivants sont éliminés par précipitation : Al, Ga, In, Sb, Sn, As et Ge.

- Purification de la solution : 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 de poudre de zinc. L'emploi de zinc permet d'éviter l'introduction d'ions étrangers. Les ions Mn^{2+} , non réduits, resteront en solution, mais par contre, les autres ions seront réduits selon la réaction ($M = Cu, Cd, Ni, Co$) :



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 30 micromètres de diamètre, en excès. La quantité de zinc utilisée dépend de la teneur en impuretés, elle varie de 16 à plus de 100 kg/t de zinc produit. Cette opération de purification, appelée cémentation, est réalisée, en continu, durant plusieurs heures (de 1 à 8 h). 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.

- Électrolyse : elle est réalisée, dans des cuves en ciment revêtue de PVC, vers 30 à 40°C. La solution contient initialement de 125 à 170 g/L de Zn^{2+} .

Les anodes sont en plomb (alliage contenant de 0,5 à 1 % de Ag) inattaquable en milieu sulfate, les cathodes sont en aluminium. L'intérêt de l'emploi de cathodes en aluminium réside dans le fait que celui-ci, au pH utilisé - vers 5, est recouvert par une couche d'alumine qui évite le contact direct du zinc déposé avec l'aluminium et ainsi la formation à l'interface d'un alliage qui empêcherait la récupération facile du zinc sans détérioration de la cathode.

La tension est comprise entre 3,2 et 3,7 V, avec une densité de courant de 400 à 700 A/m². L'intensité atteint jusqu'à 115 000 A.

Le zinc se dépose sur la cathode d'où il est décollé toutes les 24, 48 ou 72 heures par pelage (ou stripping). La production, par cellules qui contiennent jusqu'à 86 cathodes de 1,6 m², peut atteindre 3 t/jour. 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 le plomb. Il n'a pas besoin de subir un raffinage ultérieur. Les ions Mn^{2+} qui restent dans la solution s'oxydent en MnO_2 sur l'anode en plomb.

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

- Le raffinage est réalisé par distillations fractionnées selon le procédé New Jersey. Le plomb est éliminé dans une première colonne, puis le cadmium dans une seconde (température d'ébullition de Cd : 767°C). On obtient du zinc à 99,99 % qui est coulé en lingots de 25 kg.