

Pour plus de détails : <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/acc.htm>

Extrait :

**SITUATION FRANCAISE** : en 2007, y compris l'industrie de première transformation.

- Production de zinc raffiné : 95 000 t (117 861 t en 2008).
- Production de zinc recyclé : 75 000 t.
- Consommation : 390 000 t.
- Importations (2008) : 165 706 t, à 31 % des Pays Bas, 17 % d'Allemagne, 15 % de Finlande, 14 % de Belgique.
- Exportations (2008) : 29 305 t, à 93 % de Belgique.
- Usines : - Hydrométallurgie et grillage : Auby (59, Nyrstar). En 2008, la production a été de 117 861 t de zinc, 195 653 t d'acide sulfurique et 36,7 t d'indium.
- Fabrication d'oxyde de zinc : Norzinco ([Recylex](#)) à Anzin (59). En 2002, fermeture de l'usine Umicore de La Ciotat.
- Recyclage : Recytech (50 % Befesa et 50 % Recylex.) à Fouquières-lez-Lens (62) qui recycle les poussières d'aciérie, de fonderies et d'autres résidus zincifères.

<http://www.umicore.com/en/aboutUs/fromAgToZn/main.html> site (en anglais) de la seule entreprise qui fabriquait du zinc en France au moment de la dernière édition de ce polycopié...

Auby (59) :  $1,2 \cdot 10^5$  t de zinc produit en 2008.

Sembler avoir été reprise par Nyrstar, entreprise belge en relation commerciale avec Umicore.

Noter que l'usine Metaleurop de Noyelles-Godault a fermé en 2003 parce qu'elle dégageait des métaux toxiques, entre autres le plomb.

La maladie associée à l'exposition au plomb est [le saturnisme](#).

Une part importante du zinc utilisé est obtenue par recyclage de matériaux métalliques de récupération. Fouquières les Lens (62)

## 1. Les minerais

Abondance naturelle de l'élément Zn : 80g par tonne dans l'écorce terrestre. (30<sup>ème</sup> élément) cf. tableau.

Réserves mondiales estimées à  $200 \cdot 10^6$  tonnes de Zn environ.

Pas d'exploitation de mines en France depuis 93.

Principal minerai : la blende, ou sulfure de zinc (à ce sujet, voir cours de cristallographie), on trouve aussi des formes altérées dans les zones où la blende affleure, mais, plus exposés, ces minerais sont pratiquement épuisés.

Principales impuretés :

- \* toujours Pb et Cd
- \* d'autres en quantité variable : Fe, Cu, Bi, Sb, In, As, Ag, Au, dont certains sont récupérés au cours de l'élaboration du Zn (métaux précieux, Pb à l'usine française de Noyelles-Godault, Cd, Ge, In).
- \* Gangue constituée de silicates ou carbonates de calcium ou de magnésium.

## 2. Traitement du minerai.

- Broyage en particules de quelques  $10^{-1}$  mm, puis
- Flottation : dans une *laverie* on met en contact les particules obtenues (4 à 8% de Zn) avec de l'eau agitée en présence de tensio-actifs, et il se forme une mousse qui amène en surface les particules de blende. Le produit obtenu (le *concentré*) contient jusqu'à 60% de zinc. C'est sur ce concentré que se réalise la suite des opérations.

Importations françaises de concentré : 279000 t (d'élément Zn) en 2002 , principaux exportateurs Pérou, Australie, États-Unis

Le concentré ne peut pas être exploité directement pour obtenir le métal car

- la présence de soufre dans un métal nuit à ses qualités (solidité affaiblie par la présence de « paillettes » de soufre, résistance à la corrosion moindre).
- l'introduction de matières soufrées dans les circuits métallurgiques classiques, qui rejettent leurs effluents à l'atmosphère, causerait de graves nuisances à l'environnement.

On va donc transformer le sulfure en oxyde par une opération dite « grillage »

- Grillage de la blende :



Le concentré est chauffé et à 700°C se produit une réaction d'allumage, qui porte l'ensemble à environ 1000°C. Tous les sulfures contenus dans le concentré sont transformés en oxydes. L'ensemble complexe obtenu est la *calcine*. La chaleur dégagée sert à chauffer les corps entrants et le dioxyde de soufre dégagé est utilisé dans l'industrie de l'acide sulfurique.

Réactions parasites : formation de sulfate qui se décomposera à haute température, formation d'oxydes mixtes de fer et de zinc, les *ferrites* insolubles dans l'acide sulfurique (cf. opération de *lixiviation* plus loin).

C'est à cette étape que commencent à se différencier les deux types de métallurgie du zinc : pyrométallurgie et hydrométallurgie, avec le choix de la température de grillage : selon l'utilisation qui sera faite de la calcine, il faut conserver la finesse des grains (pour l'hydrométallurgie) et travailler à « basse » température de 900-950°C, ou au contraire les agglomérer par frittage (pour la pyrométallurgie) et travailler à haute température supérieure à 1000°C.

## 3. Pyrométallurgie (10% de la production mondiale)

*produit du zinc de pureté médiocre, à raffiner ensuite*

### 3.1. La réaction

C'est la réduction de l'oxyde de zinc par le carbone, avec production de zinc vapeur et de monoxyde et dioxyde de carbone. On peut constater sur le diagramme d'Ellingham que le couple CO/C est le seul dont la pente est négative. On peut donc toujours trouver une température au dessus de laquelle la réduction d'un oxyde quelconque par le carbone est possible. Pour le zinc, cette température est supérieure à 1000°C, alors que sa  $T_{eb}$  sous pression normale est de 907°C. Le zinc est obtenu à l'état de vapeur, ce qui constitue l'originalité de cette métallurgie (le haut-fourneau classique donne la fonte liquide).

Les autres oxydes qui accompagnaient le zinc (plomb entre autres) sont également réduits à l'état métallique, mais les métaux sortent liquides.

### 3.2. Le four « Imperial Smelting »

#### à l'entrée :

- *charge* (introduite par le haut)
- *vent* (soufflé par le bas). On remarque un soufflage sur la partie supérieure : il est destiné à activer la combustion de façon à augmenter la température à ce niveau. En effet, à température trop basse, le dioxyde de carbone formé risquerait de réoxyder le zinc vapeur.

#### à la sortie :

- zinc vapeur (en haut)
- *scories* (ce qui reste de la gangue et des fondants) et plomb liquide (en bas)

#### après la sortie :

- le zinc vapeur est « arrosé » de plomb liquide, ce qui provoque sa condensation à l'état liquide. Le zinc et le plomb liquides n'étant pratiquement pas miscibles, on recycle le plomb saturé en zinc (2,2% de Zn) qui retourne aux condenseurs, et on recueille un zinc pur à 99% environ, qui doit, pour la plupart des utilisations, être raffiné ensuite.
- Ce raffinage peut se faire par passage à l'état liquide (liquation), accompagné d'une décantation qui élimine partiellement les impuretés. La purification ultime consiste en une double-distillation par le procédé New-Jersey (séparation du plomb dans une première colonne, et du cadmium dans une deuxième). La pureté finale est de 99,99%.

### 3.3. Le prix

Pour une tonne de zinc brut (et 0,35 t de plomb, à Noyelles-Godault) il faut, en plus du minerai, du fondant et du plomb de condensation (recyclé) : 925 kg de coke, 620 kWh, 700 thermies (1 thermie =  $4,2 \cdot 10^6$  J) sous forme de fuel ou gaz naturel.

## **4. Hydrométallurgie (90% de la production mondiale)**

*Produit du zinc pur directement.*

### 4.1. La lixiviation

#### Définition :

Attaque d'un minerai par une solution aqueuse réactive, généralement acide ou basique. Se pratique aussi sur d'autres minerais (cuivre, uranium).

Dans le cas du zinc, la lixiviation est pratiquée sur la calcine avec une solution à environ 2 mol/L d'acide sulfurique, qui sera recyclée en fin de processus.

La réaction est exothermique :  $\text{ZnO (s)} + 2 \text{H}^+ \text{(aq)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} \text{(aq)} + \text{H}_2\text{O}$   
et porte le milieu réactionnel à une température d'environ 60°C.

#### Autres constituants du minerai :

La plupart passent en solution, sauf :

- le plomb qui précipite sous forme de sulfate  $pK_s = 7,8$
- les métaux précieux, à l'état métallique, tombent au fond du bain.
- la gangue, si elle est formée de silicates. Par contre, si elle est formée de carbonates, elle est attaquée selon  $\text{XCO}_3 \text{(s)} + 2\text{H}^+ \text{(aq)} \rightarrow \text{X}^{2+} \text{(aq)} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \text{(g)}$  avec  $\text{X} = \text{Ca}$  ou  $\text{Mg}$

Les métaux « importants » (cuivre, fer, cadmium, ...) sont maintenant en solution sous forme d'ions.

#### Lixiviation « neutre » et lixiviation « acide »

En fait, la lixiviation se fait en plusieurs étapes, la solution acide initiale étant chargée une première fois en calcine, ce qui élève son pH en consommant des  $H^+$ , puis plusieurs autres fois en traversant des cuves successives.

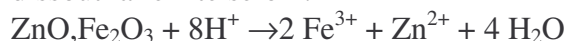
On atteint ainsi un pH de 5 et à ce pH les hydroxydes suivants précipitent et sont éliminés par décantation :

Al(III), Ga(III), Fe(III), Sn(II).

Les ferrites, oxydes de zinc et de fer obtenus au cours du grillage, sont également insolubles dans ce milieu.

Restent en solution : Zn(II), Mg(II), Mn(II), Cu(II), Cd(II), Co(II), Ni(II).

La lixiviation « neutre » est suivie par une **attaque acide du résidu de décantation** à 90°C, qui dissout la ferrite selon :



et qui fait passer en solution les autres hydroxydes qui devront être précipités à nouveau.

Pour cela, on dispose de deux procédés (goethite et jarosite) qui permettent d'obtenir des précipités contenant les hydroxydes sous forme facile à filtrer :

jarosite =  $Fe_6(OH)_{12}(SO_4)_4(NH_4)_2$                       goethite =  $FeO(OH)$

#### 4.2. La cémentation

But : réduire par le zinc les ions des métaux dont le  $E^\circ$  du couple  $M^{n+}/M$  est supérieur à celui du couple  $Zn^{2+}/Zn$ .

On ajoute à la solution obtenue après lixiviation une poudre de Zn (grains de 30  $\mu m$  de diamètre) à raison de 30 à 40 kg pour 1 tonne de zinc produite.

Métaux éliminés :

Cu  $E^\circ Cu^{2+}/Cu = 0,34 V$     et Cd  $E^\circ Cd^{2+}/Cd = -0,40 V$     réaction facile

Co  $E^\circ Co^{2+}/Co = -0,29 V$     et Ni  $E^\circ Ni^{2+}/Ni = -0,25 V$     réaction lente, il faut chauffer ( $\approx 80^\circ C$ )

Les métaux sont obtenus sous forme de ciment (grains de Zn enrobés de métal) que l'on peut filtrer.

Il ne reste à la fin de cette opération que  $Zn^{2+}$  et  $Mn^{2+}$ . Les autres sont à une teneur  $< 0,5 mg/L$ .

#### 4.3. L'électrolyse

##### 4.3.1. Principe.

On impose à la cellule une tension telle que la réaction inverse de la réaction spontanée se produit : l'oxydant et le réducteur faibles disparaissent pour donner leurs partenaires « forts ».

On peut évaluer la tension minimum à appliquer pour obtenir le passage d'un courant donné, en étudiant les courbes intensité-potentiel.

Cas des courbes avec palier de saturation : inutile d'augmenter la tension, l'énergie supplémentaire fournie n'est pas transformée en énergie chimique, mais dégagée sous forme de chaleur.

Quantité de produits obtenue : loi de Faraday, bilan de charge.

Ex : masse de dihydrogène dégagée par l'électrolyse de l'eau  $I = 1,2 A$  pendant 20 min ?

Cas où plusieurs réactions d'électrode sont possibles : rendement anodique, cathodique.

#### 4.3.2. Application à la métallurgie du zinc.

Fait (?) en cours dans le chapitre 2 de métallurgie (aspect cinétique).

Extrait de <http://www.sfc.fr/Donnees/metaux/zn/texzn.htm>

- Électrolyse : elle 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  $Zn^{2+}$ .

Les anodes sont en plomb (alliage contenant de 0,5 à 1 % de Ag) inattaquable en milieu sulfate, les cathodes sont en aluminium. La tension est comprise entre 3,2 et 3,7 V, avec une densité de courant de 400 à 700 A/m<sup>2</sup>. L'intensité atteint jusqu'à 115 000 A.

Zn 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 m<sup>2</sup>, 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 Pb. 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.

### 5. Utilisations du zinc

Le zinc est utilisé sous diverses formes :

- plaques, feuilles, bandes, sur les toitures, les gouttières (avant le PVC). Il se recouvre alors d'une couche protectrice de carbonate qui limite sa corrosion. Il est mis en forme par laminage.
- revêtement de l'acier (galvanisation, l'acier est trempé dans du zinc en fusion et autres méthodes)
- alliages (zamak = Zn, Al, Cu, Mg, pour la fabrication d'outillages de presse, kayem = Zn, Al, Cu, pour la fabrication de moules d'injection de matières plastiques). Le zinc intervient comme constituant essentiel des laitons (Zn-Cu) et en petite quantité dans les bronzes (avec Cu et Sn qui sont les constituants majoritaires)
- oxyde (pigment blanc à jaune pâle, utilisés dans les peintures, dans le mastic, et comme accélérateur de vulcanisation dans l'industrie du caoutchouc).

documents :

**Table 20** Abondance des éléments dans l'écorce terrestre par ordre décroissant (ppm)

|               |         |                  |                    |
|---------------|---------|------------------|--------------------|
| 8 Oxygène     | 474 000 | 33 Arsenic       | 1,5                |
| 14 Silicium   | 277 000 | 42 Molybdène     | 1,5                |
| 13 Aluminium  | 82 000  | 67 Holmium       | 1,4                |
| 20 Calcium    | 41 000  | 18 Argon         | 1,2                |
| 26 Fer        | 41 000  | 65 Terbium       | 1,1                |
| 11 Sodium     | 23 000  | 74 Tungstène     | 1                  |
| 12 Magnésium  | 23 000  | 81 Thallium      | 0,6                |
| 19 Potassium  | 21 000  | 71 Lutétium      | 0,51               |
| 22 Titane     | 5600    | 69 Thulium       | 0,48               |
| 1 Hydrogène   | 1520    | 35 Brome         | 0,37               |
| 15 Phosphore  | 1000    | 51 Antimoine     | 0,2                |
| 9 Fluor       | 950     | 53 Iode          | 0,14               |
| 25 Manganèse  | 950     | 48 Cadmium       | 0,11               |
| 56 Baryum     | 500     | 47 Argent        | 0,07               |
| 6 Carbone     | 480     | 34 Sélénium      | 0,05               |
| 38 Strontium  | 370     | 80 Mercure       | 0,05               |
| 16 Soufre     | 260     | 49 Indium        | 0,049              |
| 40 Zirconium  | 190     | 83 Bismuth       | 0,048              |
| 23 Vanadium   | 160     | 2 Hélium         | 0,008              |
| 17 Chlore     | 130     | 52 Tellure       | c. 0,005           |
| 24 Chrome     | 100     | 79 Or            | 0,0011             |
| 37 Rubidium   | 90      | 44 Ruthénium     | c. 0,001           |
| 28 Nickel     | 80      | 78 Platine       | c. 0,001           |
| 30 Zinc       | 75      | 43 Technétium    | 7x10 <sup>-4</sup> |
| 58 Cérium     | 68      | 46 Palladium     | 6x10 <sup>-4</sup> |
| 29 Cuivre     | 50      | 75 Rhénium       | 4x10 <sup>-4</sup> |
| 60 Néodyme    | 38      | 45 Rhodium       | 2x10 <sup>-4</sup> |
| 57 Lanthane   | 32      | 76 Osmium        | 1x10 <sup>-4</sup> |
| 39 Yttrium    | 30      | 10 Néon          | 7x10 <sup>-5</sup> |
| 7 Azote       | 25      | 36 Krypton       | 1x10 <sup>-5</sup> |
| 3 Lithium     | 20      | 77 Iridium       | 3x10 <sup>-6</sup> |
| 27 Cobalt     | 20      | 54 Xénon         | 2x10 <sup>-6</sup> |
| 41 Niobium    | 20      | 88 Radium        | 6x10 <sup>-7</sup> |
| 31 Gallium    | 18      | 61 Prométhium    | trace              |
| 21 Scandium   | 16      | 84 Polonium      | trace              |
| 82 Plomb      | 14      | 85 Astate        | trace              |
| 90 Thorium    | 12      | 86 Radon         | trace              |
| 5 Bore        | 10      | 89 Actinium      | trace              |
| 59 Praséodyme | 9,5     | 91 Protactinium  | trace              |
| 62 Samarium   | 7,9     | 94 Plutonium     | trace              |
| 64 Gadolinium | 7,7     | 87 Francium      | néant              |
| 66 Dysprosium | 6       | 93 Neptunium     | néant              |
| 70 Ytterbium  | 5,3     | 95 Américium     | néant              |
| 68 Erbium     | 3,8     | 96 Curium        | néant              |
| 72 Hafnium    | 3,3     | 97 Berkélium     | néant              |
| 55 Césium     | 3       | 98 Californium   | néant              |
| 4 Béryllium   | 2,6     | 99 Einsteinium   | néant              |
| 92 Uranium    | 2,4     | 100 Fermium      | néant              |
| 50 Etain      | 2,2     | 101 Mendélévium  | néant              |
| 63 Europium   | 2,1     | 102 Nobélium     | néant              |
| 73 Tantale    | 2       | 103 Lawrencium   | néant              |
| 32 Germanium  | 1,8     | 104 Unnilquadium | néant              |
|               |         | 105 Unnilpentium | néant              |

