

COMPLEMENT. PYROMETALLURGIE DU ZINC

I. Le Zinc	2
1. L'élément	2
2. Le métal	2
3. Etat naturel	2
II. Grillage de la blende	2
1. Enrichissement	2
2. Oxydation	2
III. Métallurgie: réduction de ZnO	3
1. Étude du couple ZnO/Zn	3
2. Étude des réducteurs C et CO	4
3. Réduction de l'oxyde de zinc	4
4. Processus industriel	5
IV. Utilisations du zinc	5

I. Le Zinc

1. L'élément

- Élément Zn de numéro atomique $Z = 30$.
- Configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$.
- C'est un métal de transition (bloc d) appartenant à la colonne 12.
- Il perd facilement ses 2 électrons $4s$ pour donner l'ion Zn^{2+} (c'est sous cette forme qu'il se trouve principalement à l'état naturel).

2. Le métal

- Métal bleuâtre de masse volumique $7140 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.
- $\theta_{fus} = 420 \text{ }^\circ\text{C}$; $\theta_{vap} = 907 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Structure hexagonale compacte h.c.

3. Etat naturel

Abondance : 0,08 % de l'écorce terrestre , en masse.

Essentiellement sous forme de sulfure ZnS associé à une gangue (partie non-métallique du minerai) constituée surtout de $CaCO_3$ (calcite) et de $MgCO_3$ (dolomie) ; on le trouve aussi sous forme de silicate $ZnSiO_3$ (calamine).

La blende est le sulfure de zinc ZnS : réseau c.f.c. constitué par les ions Zn^{2+} , la moitié des sites tétraédriques étant occupés par les ions S^{2-} .

Le minerai peut contenir jusqu'à 20 % de zinc ; il contient toujours d'autres métaux (Pb , Cd ,...) ; on n'en extrait plus en France.

II. Grillage de la blende

Il s'agit de transformer le sulfure de zinc ZnS en oxyde de zinc ZnO .

1. Enrichissement

Il permet d'augmenter la teneur en zinc du minerai en éliminant une partie de la gangue. L'enrichissement consiste d'abord en un broyage permettant l'obtention d'une poudre fine (particules 0,1 nm de diamètre).

Ensuite, la flottation est la mise en suspension de la poudre dans l'eau en présence de chaux (CaO). La chaux est une base permettant l'élévation du pH . Un milieu basique est nécessaire pour éviter la formation de sulfure d'hydrogène H_2S , dangereux et d'odeur insupportable. La flottation est favorisée par l'addition de tensioactifs. On insuffle alors de l'air : la blende flotte et la gangue précipite.

On obtient un concentré (60 à 90 % de blende).

2. Oxydation

Le concentré est oxydé par l'oxygène de l'air. C'est le grillage.



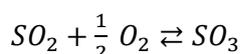
Le zinc reste au degré d'oxydation $+II$, le soufre, oxydé par le dioxygène de l'air, passe du degré $-II$ au degré $+IV$.

La réaction est fortement exothermique mais, pour des raisons de cinétique, on opère à plus de $700\text{ }^\circ\text{C}$.

La diminution de la quantité de gaz ($\Delta_r \nu_{(g)} = -\frac{1}{2}$) explique la valeur négative de $\Delta_r S^0$ ($\Delta_r S^0 = -73\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

La réaction est favorisée par une augmentation de pression, mais on n'a pas besoin de recourir à ce moyen puisque la réaction est totale : $K^0(973\text{ K}) = 6.10^{19}$!

La difficulté pratique vient de réactions parasites : $\text{ZnS} + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4$



La première ne se produit plus au-dessus de $600\text{ }^\circ\text{C}$ et la seconde est favorisée pour oxyder le dioxyde de soufre en trioxyde de soufre (fumées blanches) afin de fabriquer de l'acide sulfurique.

Dans la pratique, on chauffe le concentré dans un courant d'air, la réaction démarre à $700\text{ }^\circ\text{C}$; la température s'élève car la réaction est exothermique ; on obtient le concentré grillé : la calcine.

III. Métallurgie: réduction de ZnO

Pour réduire l'oxyde de zinc, les réducteurs utilisés industriellement sont le carbone (couple CO/C) et le monoxyde de carbone (couple CO_2/CO).

L'étude théorique est fondée sur les diagrammes d'Ellingham.

1. Étude du couple ZnO/Zn

Les données thermodynamiques permettent de construire le diagramme correspondant à la réaction : $2\text{Zn} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{ZnO}_{(s)}$.

L'enthalpie standard de formation de $\text{ZnO}_{(s)}$ a pour valeur $-350,5\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; les entropies molaires standard sont : $41,6$, $43,6$ et $205\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour $\text{Zn}_{(s)}$, $\text{ZnO}_{(s)}$ et $\text{O}_{2(g)}$.

Pour le zinc : $T_{fus} = 693\text{ K}$; $T_{vap} = 1180\text{ K}$; $L_{fus} = 6,7\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $L_{vap} = 114,8\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On envisage trois domaines de température suivant l'état physique du zinc (l'oxyde reste solide) et l'on exprime les enthalpies libres standard de réaction en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$T < 693\text{ K} \quad 2\text{Zn}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{ZnO}_{(s)} \quad (1) \quad \Delta_r G_1^0 = -701 + 0,201 T ;$$

$$693\text{ K} < T < 1180\text{ K} \quad 2\text{Zn}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{ZnO}_{(s)} \quad (1') \quad \Delta_r G_1^0 = -714,4 + 0,220 T ;$$

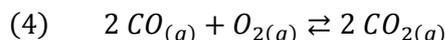
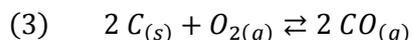
$$T < 1180\text{ K} \quad 2\text{Zn}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{ZnO}_{(s)} \quad (1'') \quad \Delta_r G_1^0 = -944 + 0,415 T.$$

Il est facile de vérifier la continuité de $\Delta_r G^0(T)$: $\Delta_r G_1^0(693\text{ K}) = \Delta_r G_1^0(693\text{ K}) = -561,7\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r G_1^0(1180\text{ K}) = \Delta_r G_1^0(1180\text{ K}) = -454,3\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Pour réduire ZnO en Zn , il est nécessaire d'utiliser le réducteur d'un couple dont la courbe d'Ellingham est en-dessous de la courbe d'Ellingham représentant $\Delta_r G_1^0(T)$.

2. Étude des réducteurs C et CO

Construisons le diagramme d'Ellingham correspondant aux réactions :



	$C_{(s)}$	$CO_{(g)}$	$CO_{2(g)}$
$\Delta_f H^0 (kJ \cdot mol^{-1})$		-110,5	-393,5
$S^0 (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	5,7	197,6	213,6

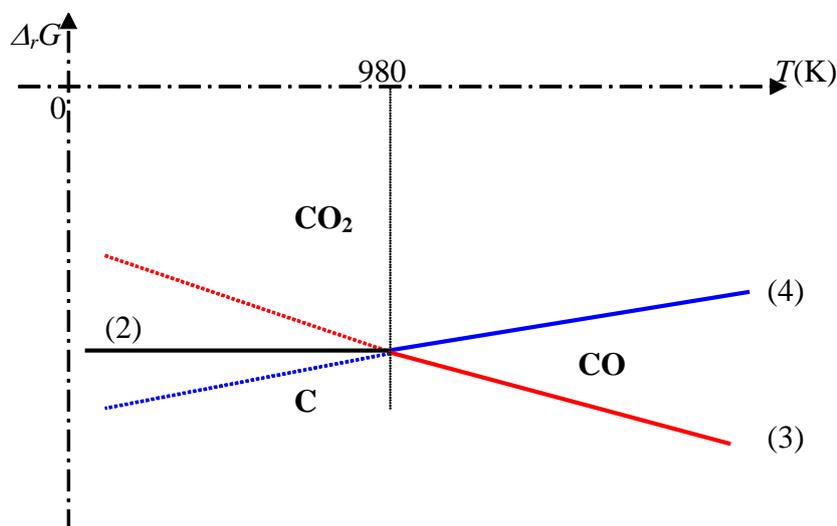
On calcule $\Delta_r G_3^0 = -221 - 0,179 T$ et $\Delta_r G_4^0 = -566 + 0,173 T$.

Les deux droites d'Ellingham correspondantes se coupent pour $T = 980 K$.

Pour $T > 980 K$, les deux demi-droites séparent les domaines de prédominance de $C_{(s)}$, $CO_{(g)}$ et $CO_{2(g)}$.

Pour $T < 980 K$, $CO_{(g)}$ est "prédominant" dans deux domaines disjoints ; il ne peut donc exister dans ce domaine de température et se dismute selon la réaction : $2 CO_{(g)} \rightleftharpoons C_{(s)} + CO_{2(g)}$.

Seul subsiste l'équilibre entre $CO_{(g)}$ et $C_{(s)}$, selon la réaction (2) : $C_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)}$ telle que $\Delta_r G_2^0 = \frac{\Delta_r G_3^0 + \Delta_r G_4^0}{2} = -393,5 - 0,003 T$.



3. Réduction de l'oxyde de zinc

Il suffit de superposer sur le même diagramme les résultats des deux paragraphes précédents.

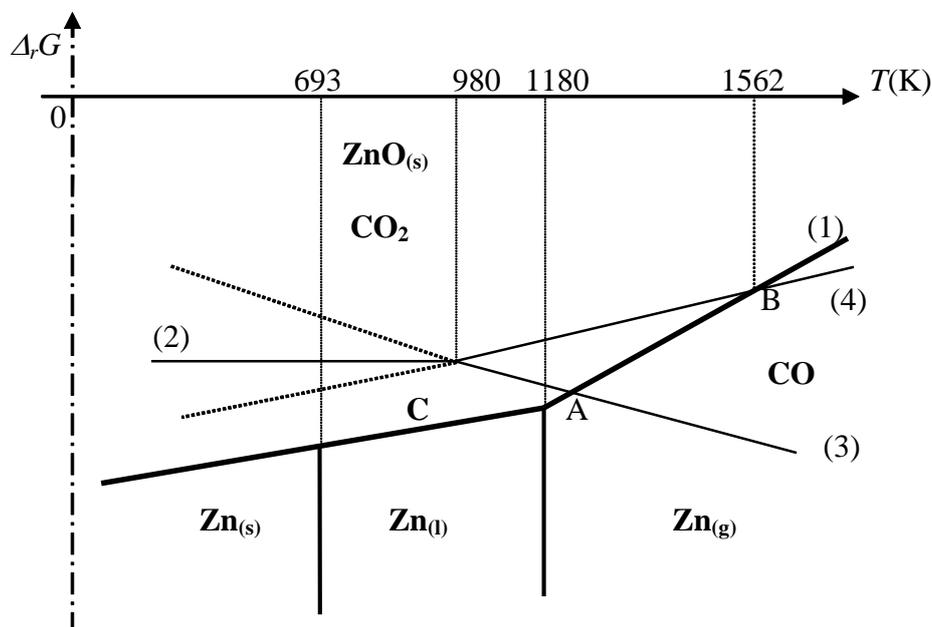
Les deux points remarquables sont les points A , intersection de (1) et (3) pour $T_A = 1217 K$, et B , intersection de (1) et (4) pour $T_B = 1562 K$.

On constate alors que la réduction de ZnO n'est possible que pour $T > T_A$.

- si $T < T_B$, le réducteur est C , il est oxydé en CO et la réaction s'écrit :

$$(5) \quad ZnO + C \rightleftharpoons CO + Zn_{(g)} \quad \Delta_r G_5^0 = 361,5 - 0,297 T \quad (T_i = 1217 K).$$
- si $T > T_B$, le réducteur est CO , il est oxydé en CO_2 et la réaction s'écrit :

$$(6) \quad ZnO + CO \rightleftharpoons CO_2 + Zn_{(g)} \quad \Delta_r G_6^0 = 189 - 0,121 T \quad (T_i = 1562 K).$$



4. Processus industriel

Les réactions se déroulent dans un haut fourneau selon le procédé ISP (Imperial Smelting Process) permettant un fonctionnement en continu.

Le haut fourneau est chargé par sa partie supérieure (le gueulard). A la calcine (ZnO) et au coke (carbone), on associe un fondant permettant la fusion de la gangue que l'on recueille sous forme liquide dans le creuset à la base du haut fourneau.

L'air est injecté à $920^\circ C$ à la base du réacteur ainsi qu'à la partie supérieure : la réaction de combustion du carbone a le double intérêt de produire du CO et de fournir la chaleur nécessaire aux réactions endothermiques de réduction de ZnO .

Le laitier contient du plomb liquide.

Le zinc est récupéré sous forme gazeuse, vers $1000^\circ C$, dans la partie haute (8 % du mélange gazeux qui contient aussi CO_2 , CO , H_2 et N_2). Ce mélange gazeux est refroidi par une pluie de plomb liquide à $450^\circ C$. 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.

La phase riche en zinc (de l'ordre de 98,5 % de zinc et de 1,5 % de plomb) est appelée zinc d'œuvre. Une distillation fractionnée permet d'obtenir du zinc à 99,99 %.

IV. Utilisations du zinc

C'est un métal utilisé dans le bâtiment et l'industrie (toiture...) ; il est très réducteur mais stable à l'air grâce au dépôt d'une couche superficielle protectrice. Il est utilisé comme anode dans de nombreuses piles.

Il est utilisé pour la protection des métaux contre la corrosion (galvanisation).

Il est utilisé dans des alliages, principalement avec l'aluminium ou l'aluminium et le cuivre (Zamak). Rappelons que le laiton est un alliage de zinc et de cuivre dont la composition en zinc est comprise entre 5 et 40 %.