

La purification

A la fin de la lixiviation, la solution contient des impuretés qui peuvent perturber l'élaboration de métal désiré ou nuire à sa pureté. Pour cela il est nécessaire d'extraire ces éléments potentiellement gênants.

La purification est une technique permettant des rendements d'extraction élevés, elle consiste à transférer les impuretés de la solution aqueuse à une autre phase. Divers techniques peuvent être employées : cémentation, cristallisation, adsorption, précipitation,

1 La cémentation

La cémentation, l'un des plus anciens procédés électrochimiques mis en jeu en métallurgie consiste en la réduction d'un cation métallique par un métal.

En hydrométallurgie, la cémentation est une réaction d'oxydoréduction permettant d'extraire du métal à partir d'un sel, en le faisant réagir avec un métal.

Les métaux sont parfois présents à l'état naturel sous forme de sel. Une première étape, la lixiviation, consiste à récupérer ce ou ces sels en les dissolvant, en général dans de l'eau. On a donc un mélange de sels dans une solution aqueuse.

La cémentation consiste à réduire ces sels :

- soit pour récupérer le métal, c'est le cas par exemple de la récupération de cuivre présent sous forme de sulfate de cuivre
- soit pour éliminer les métaux indésirables de la solution ; c'est le cas de la purification dans l'obtention du zinc par hydrométallurgie.

Cette opération est la plus couramment effectuée ; elle consiste en la précipitation d'un métal à partir d'une solution aqueuse d'un de ses sels par un autre métal par le biais d'une réaction d'oxydoréduction.

Un métal déplace donc un autre métal moins électronégatif présent sous la forme d'un sel. Plus le potentiel d'un métal en solution est élevé, plus il est noble et plus sa réduction par un autre métal sera aisée

Cette technique permet des rendements d'extraction élevés et est particulièrement employée dans l'hydrométallurgie du zinc.

La solution de lixiviation subit deux cémentations successives. La première permet d'extraire le cuivre par ajout de poudre de zinc grossière ; cette opération nécessite un rapport stoechiométrique Zn/Cu proche de 1.

La deuxième est réalisée par ajout de poudre de zinc fine et d'un catalyseur (antimoine) ; le maintien des conditions opératoires dans une fourchette très serrée permet d'extraire le cadmium et le cobalt.

Le fer sous forme de billes est aussi couramment employé pour cémenter le cuivre ou pour réduire le chrome VI à l'état de chrome III. Cette opération est effectuée en réacteur agité ou dans des lits fluidisés soumis à des champs magnétiques.

De nombreux paramètres sont à prendre en compte pour les opérations de cémentation :

- agitation
- température

- forme d'agent cimentant : granulométrie, pureté, géométrie... ;
- temps de séjour.

La cémentation peut aussi être obtenue par l'ajout de réactifs chimiques.

2. La cristallisation

La cristallisation est un procédé efficace de séparation et de purification de composés minéraux ou organiques. Elle est considérée comme une opération unitaire du génie chimique consistant à isoler un produit sous forme de cristaux.

L'objectif de la cristallisation peut être :

- isoler un produit pour le récupérer sous forme solide ; c'est en quelque sorte l'inverse d'une distillation
- purifier un produit : lors de la cristallisation, les impuretés sont rejetées dans la phase liquide
- conférer au produit la bonne forme cristalline (morphologie, taille de particules, structure cristalline...) afin de l'étudier par différentes techniques comme la diffraction des rayons X ou pour lui assurer la stabilité et la biodisponibilité nécessaire dans le cas d'une substance pharmaceutique (voir polymorphisme et forme galénique) ;

Plusieurs approches sont utilisées :

cristallisation par refroidissement : l'abaissement de la température de la solution provoque la diminution de la solubilité du produit en solution ce qui induit sa cristallisation,

cristallisation par évaporation : l'évaporation du solvant provoque l'augmentation de la concentration du produit en solution ce qui induit sa cristallisation. C'est cette méthode qui est utilisée dans les marais salants,

cristallisation par relargage : l'addition d'un sel ou d'un contre-solvant (qui ne dissout pas ou peu le produit à cristalliser) miscible avec le solvant provoquant le relargage du produit en solution ce qui induit sa cristallisation. Idéalement, le contre-solvant solubilise les impuretés.

Le phénomène de cristallisation en solution n'est pas instantané, il suit une cinétique complexe qui peut se représenter par les deux mécanismes suivants:

- **Nucléation** (ou germination): c'est la formation de tout petits cristaux (appelés germes), de quelques dizaines de microns, à partir d'une solution sursaturée. La nucléation se produit spontanément qu'à partir d'un certain taux de sursaturation, qui dépend du sel considéré mais aussi des conditions opératoires (pureté de la solution, contenant, agitation, etc...)
- **Grossissement**: la cristallisation se produit à la surface des germes, avec accroissement de leur taille. Ce phénomène se poursuit jusqu'à ce que la solution rejoigne la courbe d'équilibre. La solution obtenue en fin de cristallisation est ainsi (théoriquement) à exactement à saturation (à la limite de solubilité du sel).
- La **qualité** finale des cristaux formés (taille et répartition) dépend des vitesses de germination et de grossissement.

Ensemencement: on appelle ensemencement l'introduction de germes dans une solution sursaturée. Cela permet de déclencher le phénomène de cristallisation (par grossissement des germes) sans attendre la nucléation spontanée, qui n'a lieu qu'à partir d'un certain taux de sursaturation. L'introduction de germes en taille et nombre déterminé permet également d'influencer la qualité des cristaux obtenus en fin de cristallisation (peu de cristaux en nombre et taille importante, ou au contraire beaucoup de cristaux de très petite taille).

D'une façon générale, la cristallisation est une méthode d'extraction basée sur la différence de solubilité des sels en fonction de la température. Par un refroidissement de la solution, la cristallisation de certains métaux sous forme de sels s'effectue.

on obtient ainsi des cristaux riches en sels insolubles et une solution composée principalement de corps solubles. Cette opération doit être répétée jusqu'à l'obtention de composés purs.

Elle nécessite donc une succession d'opérations qui rend son coût prohibitif et a été remplacée par l'extraction par solvant ou l'échange d'ions.

3 La précipitation

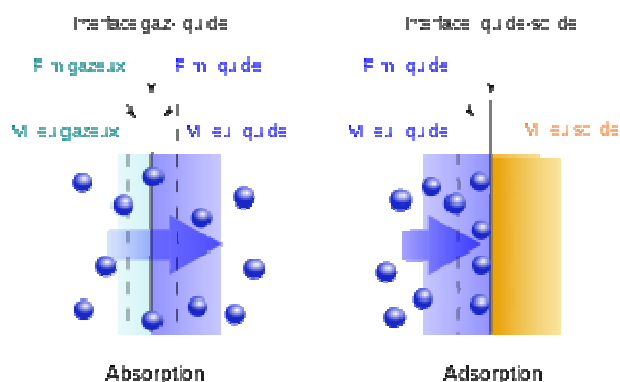
La précipitation peut être utilisée afin d'extraire une espèce chimique particulière d'un mélange, l'espèce précipitée étant en suite filtrée.

La séparation des impuretés par précipitation est couramment employée. D'une manière générale, cette opération est effectuée par l'ajout de réactifs qui entraînent la précipitation d'hydroxydes ou de sels insolubles.

En milieu sodique, l'ajout d'eau oxygénée permet de précipiter les traces de fer et de manganèse, l'ajout de chaux permet de précipiter les carbonates et les silicates.

4. L'adsorption

En chimie, l'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide. Dans le cas d'un atome adsorbé, on parle d'adatome.



La solution est mise en présence d'un composé en poudre à forte surface spécifique tel que du charbon actif. Le charbon actif qui a une forte micro porosité donc une très bonnes surfaces spécifiques: 500 à 1300 m²/g existe dans deux formes: en poudre (particules de 10 à 50 μm) et en grains (de 0,5 à 3 mm).

Le charbon actif peut ensuite être extrait de la solution par flottation. L'opération de désorption est alors effectuée par un lessivage complexant à chaud.