

N° d'ordre



UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
HOUARI BOUMEDIENE  
USTHB / ALGER

FACULTE DE GENIE MECANIQUE ET DE GENIE DES  
PROCEDES

# THESE

*Présentée pour l'obtention du grade de :*

**DOCTEUR ES-SCIENCES**

**Spécialité : Chimie industrielle - Génie chimique**

Par

**CHEGROUCHE Salah**

## SUJET

**DEVELOPPEMENT DES PROCEDES DE TRAITEMENT DES  
RESIDUS DE ZINC.  
EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE ET LIQUIDE-SOLIDE DU  
GALLIUM, DU GERMANIUM ET DE L'INDIUM.**

Soutenue publiquement le 12 mars 2003 Devant le jury composé de :

<b>G. NEZZAL</b>	Professeur à l'USTHB	Président
<b>A. BENSMAILI</b>	Professeur à l'USTHB	Directeur de la thèse
<b>H. AIT AMAR</b>	Professeur à l'USTHB	Examineur
<b>R.CHELGHOUIM</b>	Professeur à l'USTHB	Examineur
<b>F. BENTAHAR</b>	Professeur à l'USTHB	Examineur
<b>S. TOBBECHE</b>	Directeur de Recherche	Examineur
<b>A. LOUNIS</b>	Docteur-es Sciences	Invité

**2003**

## **DEDICACES**

***A mes parents***

*A ma femme*

*A mes enfants: Asma, Wissam et Walid*

*Et à toute ma famille.*

## ***Remerciements***

Ce travail a été réalisé au Centre de Recherche Nucléaire de Draria relevant du Commissariat à l'Energie Atomique ( COMENA) sous la Direction de Madame le Professeur A. BENSMAILI, responsable de laboratoire de Genie de la réaction chimique (USTHB).

J'exprime ma profonde gratitude mes plus vifs remerciements au professeur A. BENSMAILI pour ses précieux conseils, ses encouragements, l'aide constante qu'elle m'a prodiguée tout au long de ce travail.

J'adresse mes remerciements à Madame le Professeur **G. NEZZAL** qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury de soutenance, à Madame le Professeur **F. BENTAHAR**, à Monsieur le Professeur **H. AIT AMAR**, à Monsieur **S. TOBBECHE**, Directeur de Recherche au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA), Monsieur le Professeur **R. CHELGHOU** et à Monsieur **A. LOUNIS** Docteur-ès Sciences (chargé de cours), qui ont accepté de faire partie de ce jury.

Je tiens également à remercier l'ensemble du personnel de la Division d'Evaluation et de Valorisation des Minerais du Centre de Recherche Nucléaire de Draria (COMENA), en particulier, le personnel du Département d'Analyse, de Caractérisation et de Qualification pour l'aide et la sympathie qu'ils m'ont apportées tout au long de ce travail.

## **RESUME**

La production du gallium, germanium et de l'indium est restée jusqu'à nos jours négligeable en raison de son coût et de leur faible teneur dans les minerais.

Cependant, leurs applications actuelles dans divers domaines industriels, en particulier, le domaine électronique, ont fait de ces éléments une matière première indispensable et importante.

Ces dernières années, une grande attention a été accordée aux minerais ou résidus de zinc qui constituent une des sources essentielles du gallium, du germanium et d'indium, dont la récupération est bénéfique pour l'industrie.

L'objectif de ce travail consiste en l'étude du traitement des résidus de zinc pour récupérer du gallium, du germanium et de l'indium. Pour ce faire, une application des procédés de prétraitement thermique de ces résidus pour convertir les sulfures de gallium, de germanium et d'indium en oxydes a été effectuée.

Les éléments majeurs tels que le zinc et le fer contenus dans ces résidus ont été respectivement éliminés par fixation sur une argile montmorillonitique Algérienne et par la précipitation du fer sous forme de jarosite.

Des tests d'extraction du gallium, du germanium et de l'indium par les extractants industriels tels que, le D<sub>2</sub>EHPA, le Kelex 100 et le TBP ont été effectués, dans le but de trouver un système d'extraction permettant leur extraction sélective et le plus quantitativement possible. Dans le même contexte, une étude d'influence des paramètres physico-chimiques ( pH, temps, température, etc,) sur l'extraction a été examinée.

Enfin, une modélisation des paramètres étudiés ( pH, masse de bentonite et température ) a été établie pour décrire la fixation du gallium, du germanium et de l'indium par une bentonite activée, représenter les résultats expérimentaux obtenus par le modèle proposé et optimiser les conditions opératoires de fixation.

**Mots clés** : adsorption, extraction, bentonite, gallium, germanium, indium.

## **ABSTRACT**

The production of gallium, germanium and of indium remained until our days negligible because of their cost and their low content in the ores.

However, their current applications in various industrial fields, in particular, the electronic field, made these elements a raw material essential and significant.

These last years, a great attention was given to the ores or residues zinc which constitute one of the essential sources of gallium, germanium and of the indium whose their recovery remains beneficial in industry.

Our contribution in the 1<sup>era</sup> started from this work consists of the study of recovery of gallium, germanium and of indium contained in the residues of zinc of the unit of electrolysis of Ghazaouet (Tlemcen). With this intention, an application of the developed processes of thermal pretreatment and chemical treatment of the residues of zinc, in order to convert sulphides of gallium, germanium and indium into oxides and to eliminate the major elements respectively (zinc and iron), by a natural Algerian bentonitic clay and the precipitation of iron in the form of jarosite.

The second part of this work is devoted to the tests of extraction of gallium, germanium and indium by the industrial extractants such as, D<sub>2</sub>EHPA, Kelex 100 and the TBP in the goal to find a system of extraction making it possible most quantitatively to extract selectively and possible three metals from the solutions prepared under various conditions. In the same context, a study of influence of the physicochemical parameters (pH, time, temperature...) on the extraction was examined.

Lastly, a modelling of the studied parameters (pH, mass of bentonite and temperature) was established during the adsorption of gallium, germanium and indium by an activated bentonite, to describe the experimental results obtained by the model suggested and to optimise the operating conditions of adsorption.

**Key words:** adsorption, extraction, clay, gallium, germanium, indium.

# NOMENCLATURE

## Lettres latines

$b$  = constante de l'isotherme de Langmuir ( L/mg)  
 $B$  = expression de résolution par la méthode des moindres carrés  
 $C_{\text{aq}}$  = concentration finale du soluté  $M$  dans la phase aqueuse ( mg/L)  
 $C_{\text{org}}$  = concentration finale du soluté  $M$  dans la phase organique (mg/L)  
 $C_o$  = concentration initiale du soluté en mg/L  
 $C_e$  = concentration du soluté à l'équilibre en phase liquide ( mg/L)  
 $C_t$  = concentration du soluté à l'instant  $t$   
 $C_i$  ( $i=0,1,\dots$ ) = coefficients du polynome du modèle  
CD: Coefficient de distribution  
 $d$  : densité  
 $D_2\text{EHPA}$  = acide di(éthyl-2-hexyl)phosphorique  
DRX = diffraction des rayons X  
 $D_M$  = coefficient de distribution du soluté  $M$   
 $d_r$  = densité réelle de la bentonite ( $\text{kg/m}^3$ )  
 $d_a$  = densité apparente de la bentonite (  $\text{kg/m}^3$ )  
HA = extractant acide  
 $(\text{HA})_2$  = forme dimère de l'extractant acide  
IR = spectroscopie infra-rouge  
 $J_1$  = échantillon de jarosite 1  
 $J_2$  = échantillon de jarosite 2  
 $J_3$  = échantillon de jarosite 3  
 $K_{\text{ex}}$  = constante d'extraction du soluté  
 $K_f$  et  $n$  = constantes de Freundlich  
Kelex 100 = hydroxy-8- quinoléine ou oxine  
 $M$  = molarité du soluté ( mol/L)  
 $M^{n+}$  = cation métallique  
 $\text{MA}_n$  = complexe organométallique  
 $[M]_{\text{aq}}$  = concentration du soluté  $M$  dans la phase aqueuse  
 $[M]_{\text{org}}$  = concentration du soluté  $M$  dans la phase organique  
 $m$  = masse de bentonite (g)  
 $N$  = nombre d'expériences  
O/A = rapport de la phase organique sur la phase aqueuse  
 $P_{\text{moy}}$  = précision moyenne du modèle (%)  
 $P_{M,L}$  = constante de dissociation  
 $\text{pH}_{\text{in}}$  = pH initial de la phase aqueuse  
 $Q_o$  = capacité d'adsorption selon Langmuir ( monocouche) ( mg/g)  
 $q_e$  = concentration du soluté à l'équilibre entre les phase solide-liquide  
 $R$  = constante des gaz parfaits ( J/mol.°K)  
 $T$  = température (°C)  
TOPO = trioctylphosphine  
 $t$  = temps de contact (min)  
TBP = tri- $n$ -butylphosphate  
S/L = rapport solide/ liquide  
 $V_{\text{aq}}$  = volume de la phase aqueuse (ml)  
 $V_{\text{org}}$  = volume de la phase organique (ml)

$x_i$  = variables réelles  
 $X_i$  = variables réduites

**Lettres grecques**

$\eta$ (%) = rendement d'adsorption du métal M  
 $\eta_{\text{exp}}$  = rendement expérimental (%)  
 $\eta_{\text{mod}}$  = rendement calculé par le modèle (%)  
 $\rho$  = masse volumique ( kg/m<sup>3</sup>).  
 $\Delta H$  = enthalpie de la réaction (kcal.mol<sup>-1</sup>)

# **Introduction générale**

## **INTRODUCTION GENERALE**

La production du gallium, du germanium et de l'indium est restée jusqu'à nos jours négligeable en raison de leur coût et de leur faible teneur dans les minerais. Cependant, leurs applications actuelles dans divers domaines industriels, en particulier le domaine électronique, ont fait de ces éléments une matière première importante.

Ces dernières années, une grande attention a été accordée à l'exploitation des minerais de zinc qui constituent une des sources essentielles du gallium, du germanium et de l'indium dont leur récupération demeure efficace et bénéfique pour l'industrie et la recherche.

Le traitement acide de ces minerais de zinc oxydés est généralement la voie la plus utilisée à l'échelle industrielle pour la mise en solution du zinc et les éléments qui l'accompagnent. Toutefois, ce procédé de traitement présente des inconvénients et entraîne une perte importante de zinc qui sera rejetée sous formes de résidus.

L'Algérie, considérée comme étant un pays producteur du zinc, du gallium, du germanium et de l'indium, dispose d'une unité de production de zinc ( unité de Ghazaouet ) qui produit annuellement 40000 tonnes de zinc et rejette 15000 tonnes de résidus de zinc sous forme de boues, qui comprennent des métaux valorisables et dont leur exploitation demeure toujours un problème épineux [1].

La valorisation des résidus à petite échelle du laboratoire s'avère donc importante, voire nécessaire pour étudier la possibilité et/ou la faisabilité de la récupération des métaux de valeurs, tels que; le gallium, le germanium et l'indium qui occupent une place privilégiée dans les domaines stratégiques.

Le présent du travail comprend deux grandes parties :

La première est consacrée :

A la recherche bibliographique relative à la minéralogie et aux procédés de récupération du gallium, du germanium et de l'indium, à petite ou à grande échelle. Les travaux de cette recherche nous ont orienté vers le choix des procédés de leur récupération.

A la caractérisation physico-chimique des résidus de zinc de l'unité d'électrolyse de zinc de Ghazaouet pour en déterminer la composition chimique, la densité réelle et le taux d'humidité

A la lixiviation acide des résidus de zinc pour la mise en solution du gallium, germanium et indium dans les conditions de température allant de 30 à 90°C , de la concentration de l'acide sulfurique qui varie de 2 à 10 M et du temps de lixiviation, qui varie de 1 à 4 h.

A l'application des modèles mathématiques d'adsorption de Langmuir et de Freundlich, pour la détermination de la capacité maximale de l'adsorbant et à l'étude

de l'influence de : la température, la vitesse d'agitation et la granulométrie sur l'adsorption du zinc.

A l'élimination du zinc, qui représente une concentration de ~ 20 % par le procédé d'adsorption sur une bentonite algérienne brute ( bentonite de charge ) et à la précipitation du fer par le procédé jarosite.

Dans la seconde partie, nous nous sommes intéressés à :

L'étude de l'extraction liquide- liquide du gallium, du germanium et de l'indium par différents extractants organiques,

Dans ce cadre, des extractants organiques industriels tels que le D<sub>2</sub>EHPA, le Kelex 100 et le TBP ont été testés pour rechercher un système permettant d'extraire, sélectivement en quantité, le gallium, le germanium et l'indium des solutions préparées dans différentes conditions. Aussi, une étude concernant l'évaluation de l'influence des principaux paramètres physico-chimiques ( pH, temps, température, ...) sur l'extraction a été réalisée. Un travail ayant trait à la détermination des différentes espèces extraites des métaux étudiés a été également réalisé.

Nous avons envisagé l'extraction de gallium, de germanium et d'indium dans un système solide/liquide, en utilisant une bentonite activée chimiquement. Un modèle mathématique est proposé en nous basant sur les résultats expérimentaux, tout en optimisant les conditions d'essais.

Les résultats des travaux effectués nous ont permis d'élaborer un schéma donnant les principales étapes de traitement des résidus zinciques et la récupération du gallium, du germanium et d'indium a été envisagée.

# **Première partie**

# **Chapitre 1**

- 1 Synthèse bibliographique sur la minéralogie et la récupération du gallium, du germanium et de l'indium.**

# 1.1 Introduction

## 1.1.1 Gallium

L'existence probable du gallium a été annoncée pour la première fois en 1871 par Mendéléev et Boisbandran. Deux ans après, Boisbandran est arrivé à l'extraire d'un minerai de zinc des Pyrénées. Il est très répandu dans la lithosphère avec une teneur de 15 g/tonne et se trouve à des concentrations exploitables dans les minerais de zinc et d'aluminium [2].

Pour diversifier les sources du gallium, Foster [3] a commencé son extraction à partir des cendres de charbon dont la teneur est estimée à 0,05 %. Certains minerais de zinc, en particulier, ( blende  $ZnS$  ) et la bauxite ( minerai d'aluminium ) présentent des concentrations très variables allant de 20 à 100 g par tonne et de ce fait, sont les seules matières premières considérées pour l'extraction du gallium.

Le gallium est très peu utilisé dans l'industrie, en raison probablement de son prix, de sa rareté et aussi de son agressivité vis-à-vis d'autres métaux. Cependant, il présente des propriétés remarquables, qui ont conduit à quelques applications dans divers domaines.

De nombreuses techniques d'analyse ont été proposées pour l'extraire des minerais, on peut citer : l'extraction liquide-liquide, l'extraction liquide- solide, la précipitation chimique [4].

Les alliages du gallium : gallium-arsenic, gallium-arsenic-aluminium, gallium-phosphate d'arsenic, gallium-indium-arsenic sont souvent utilisés dans la fabrication d'émetteurs de lumière, appelés communément diodes émettrices de lumière. Nous pouvons estimer que plus de 500.000 diodes émettrices de lumières contiennent environ 1 kg de GaAs [5]

Il a été montré que les alliages du gallium, en particulier GaAs, ont trouvé ses applications dans les fibres optiques et dans les composants de la calculatrice, radio, télévision et équipements de haute fidélité.

Le gallium est utilisé comme matériel supraconducteur prenant la forme d'alliage du vanadium-gallium et nickel-gallium [6].

Dans le domaine médical, le gallium est utilisé pour détecter des maladies courantes, telle que la maladie de Hodgkin (lymphogranulométrose maligne) touchant en particulier les ganglions lymphatiques, la rate puis les viscères. Le nitrate de gallium est utilisé comme une drogue anti-cancérogène pour des lymphomes et des os [7]. Comme actions thérapeutiques, le gallium arrête la résorption des eaux et normalise le niveau du calcium dans le sérum, il augmente la rigidité des os et tue éventuellement les cellules cancéreuses.

### 1.1.2 Germanium

Pour la première fois en 1890, Mendéléev postule la découverte d'un élément hypothétique situé entre le silicium et l'étain. Il le désigna sous le nom d'éka-silicium. Winkler [8] a repris les travaux de Mendéléev pour identifier le germanium et le baptiser par la suite au nom de son pays natal (Germania). Depuis, le germanium est resté une curiosité absolue au laboratoire jusqu'en 1925.

Le germanium peut être trouvé dans tous les silicates à des teneurs très faibles. Quelques minerais sulfurés tels que la germanite  $[\text{Cu}_3(\text{Ge,Fe})\text{S}_4]$  et l'argyrodite  $[\text{Ag}_8\text{GeS}_6]$  le contiennent à des concentrations exploitables. Sa concentration dans la lithosphère est estimée semblable à celles du zinc et du plomb et supérieure à celle du bore. A cause de sa dispersion, aucun minerai ne le contient à une concentration suffisante pour justifier, en elle même, sa récupération. Il est, en fait, considéré comme étant un sous-produit du traitement des blendes aux usines électrolytiques de zinc ou de certains minerais mixtes de sulfures de plomb et de cuivre ainsi que des sulfures de cuivre et zinc.

Le germanium métal, transparent aux rayons infrarouges, constitue un matériau de premier choix pour la fabrication de fenêtres, prismes et lentilles pour l'optique infrarouge. Extrêmement pur, il est utilisé pour la fabrication de détecteurs de radiations ionisantes. Ces dernières sont absorbées par le germanium avec formation d'électrons et de lacunes en quantités proportionnelles à leur énergie.

Divers travaux de recherche considèrent que le dioxyde de germanium comme un excellent catalyseur de polymérisation des polyesters et de ce fait, il trouve des applications industrielles dans les fibres synthétiques et films photographiques [9].

### 1.1.3 Indium

Reich et Richter avaient entrepris des travaux d'extraction du thallium d'une blende de Freiberg, d'où ils découvrent l'indium. De la même, ils ont pu transformer le zinc métallique en chlorure de zinc grâce à l'analyse spectroscopique, ils ont isolé de nouveau l'indium pour lequel ils attribuent la raie lui correspondant [10].

Nous pouvons rencontrer l'indium dans les pegmatites tels que les armoricaines qui en contiennent 0,5 à 2,8 % et les cylindrites (thio-antimonio-stannales) argentifères qui en contiennent 0,05 à 1 % d'indium.

L'indium se trouve également dans les minerais de cuivre sulfurés comme l'énergite  $\text{Cu}_3(\text{AsS}_4)$  ou la stannite  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{SnS}_4)$ . Nous pouvons signaler sa présence dans les blendes, où sa proportion varie considérablement, non seulement avec le lieu et l'origine de la blende, mais aussi d'un échantillon à l'autre du même filon.

En dehors des blendes, nous rencontrons l'indium dans les smithsonites et calamines et dans les minerais de manganèse et d'étain. Les différentes sources naturelles d'indium se localisent actuellement en Allemagne, en Suède, en Finlande, au Canada et aux Etats-Unis [11].

L'emploi de l'indium a été envisagé pour assurer les contacts électriques dans les balais de dynamos, pour souder les fils conducteurs aux oxydes tels que le dioxyde de Titane. Le placage électrolytique peut encore être effectué sur l'argent pour le protéger contre son noircissement par les gaz sulfurés. Il peut servir à protéger les réflecteurs de projecteurs et assurer alors une grande fidélité dans l'équilibre des diverses couleurs de la lumière utile et réfléchiée [12].

#### 1.1.4 Réserves mondiales de gallium, de germanium et d'indium

L'écorce terrestre contient environ 0,015 % du gallium et 0,005 % du germanium et 0,02 % d'indium. Les principaux minerais contenant le gallium et le germanium sont respectivement la gallite ( $CuGaS_2$ ) qui renferme 35 % de gallium et la germanite qui renferme 5-8 % de germanium [13].

Peu de travaux de recherche se sont intéressés aux réserves mondiales des éléments cités. Le Tableau 1 regroupe les réserves de gallium, de germanium et d'indium par site géographique ainsi que les quantités exploitées (1990) [14].

Tableau 1 : Les réserves mondiales de gallium, de germanium et d'indium en milliers de tonnes.

Sites géographiques	Quantités exploitées			Réserves de base		
	Ga	Ge	In	Ga	Ge	In
Amérique du Nord :						
Etats Unis	15	08	07	40	16	9
(Mexique & Canada)	07	3	4,2	12	5,40	7
Amérique du Sud	7	4	2	11	7	6
Europe	09	4,5	5,5	20	12	15
Afrique	1,5	2,5	1,0	3,4	2,6	1,3
Asie	4	1,5	2	14	7,5	10
Océans	40	15	12	50	25	35

Les réserves de gallium, de germanium et d'indium en Algérie n'ont pas fait à ce jour l'objet d'une évaluation réelle.

## 1.2 Récupération du gallium, germanium et d'indium

### 1.2.1 Travaux de laboratoire

#### 1.2.1.1 Extraction par solvant du gallium

##### **Acide di (éthyl-2-hexyl )phosphorique ( D<sub>2</sub>EHPA )**

Le gallium peut être extrait par l'acide di(éthyl-2-hexyl) phosphorique, noté D<sub>2</sub>EHPA ou HL, par formation des complexes GaL<sub>3</sub> dans les solutions faiblement acides. La majorité des travaux de recherche cités dans cette partie ont montré que l'acide di(éthyl-2-hexyl) phosphorique extrait quantitativement le gallium à partir des solutions d'acide sulfurique ou d'acide nitrique, et que les espèces extraites dépendent des concentrations des acides et des conditions d'extraction. A titre d'exemple, Tsubio et coll, [15] ont étudié l'extraction du Ga (III) par le D<sub>2</sub>EHPA et l'acide 2-éthylhexyl-2-éthylhexylphosphonique (HEH(EHP) dissous dans le toluène à 25 °C, ce qui leur a permis de déterminer la composition des espèces extraites.

Tsubio et coll, [15] ont montré que ces extractants, qui sont des chélatants de forme générale HL, se trouvent en phase organique sous formes de dimères et que les espèces extraites sont : GaL<sub>3</sub>(HL)<sub>2</sub> et GaL<sub>3</sub> dans le cas du D<sub>2</sub>EHPA et GaL<sub>3</sub>(HL)<sub>2</sub> et GaL<sub>3</sub>( HL) dans le cas (HEH(EHP).

##### **Système D<sub>2</sub>EHPA – TOPO**

Les travaux de recherche portant sur l'extraction du gallium par le système D<sub>2</sub>EHPA – TOPO nous ont permis de tirer les remarques suivantes [14]:

l'augmentation de la concentration du système permet l'augmentation des rendements d'extraction;  
les valeurs de pH, relativement acide, favorisent l'extraction de gallium,  
l'influence des impuretés (Zn,Fe) sur l'extraction dépend de leurs concentrations dans les solutions,  
l'application de la loi de Vant'Hoff a permis de définir la réaction d'extraction comme étant exothermique [16].

##### **Acides carboxyliques**

Les acides carboxyliques sont des extractants très intéressants pour les métaux divalents et trivalents. Ils sont caractérisés souvent par une faible solubilité dans l'eau et une sélectivité importante pour les métaux trivalents. Nous distinguons deux types d'acides carboxyliques : linéaires et ramifiés.

Sato [17] a montré que le gallium peut être extrait par les acides carboxyliques ramifiés voisins de l'acide versatic 9, et que les rendements d'extraction du gallium dépassent les 90 % à pH = 4,70 avec un rapport ½. Cet extractant offre la possibilité à la séparation du Fe(II) et Zn (II), par action sur le pH de la phase aqueuse. Il a été montré qu'entre pH 3 et pH 4 on extrait sélectivement et quantitativement le Fe(II). A pH 5,2 on peut extraire le Zn (II) à plus de 90%.

### **Oxyde de Triphénylphosphine ( TPPAO)**

Les travaux de recherche de V.M Shinde et coll, [18] ont montré que le gallium et l'indium peuvent être extraits par l'oxyde de triphénylphosphine (TPPO) dilué dans le toluène à 25°C. Pour l'extraction du gallium, les conditions opératoires suivantes ont été considérées:

Quantité de gallium = 10 µg

Acidité du milieu 3,5 –4,0 M HCl

Phase organique = TPPO dilué dans le toluène à 3,5 %

Rapport O/A = 1.

### **Sels d'ammonium quaternaires**

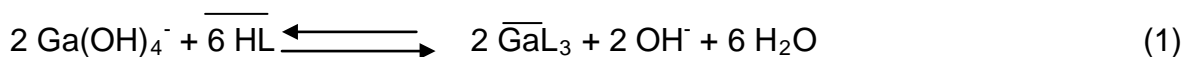
Les ammoniums quaternaires sont en général plus efficaces que les amines [19]. Le gallium peut être extrait par les sels d'ammonium quaternaire à longues chaînes, appelés souvent Tricaprymonométhylchloro d'ammonium ( TCMCA).

L'espèce extraite à partir des solutions chlorhydriques est  $L_3NHGaCl_3$ . Le toluène-3,4-dithiol, noté par  $H_2T$ , a été utilisé dans l'analyse qualitative du gallium, parce qu'il forme des composés colorés avec lui [20].

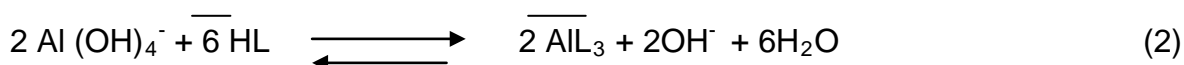
### **Dérivés alkylés de 8-hydroxy- quinoline (Kelex 100)**

Lévêque et Helgorsky ont employé le kelex 100 dilué dans le kérosène pour extraire le gallium et l'aluminium des solutions aluminates de Bayer. Les réactions qui décrivent l'extraction du gallium et de l'aluminium sont les suivantes :

Pour l'extraction du gallium, nous avons :



Pour l'extraction de l'aluminium, nous avons:



Dans cette partie, le Ga (III) a été extrait à partir de solutions concentrées de Bayer, qui contiennent 450 g/L de  $Na_2O$ , 80 g/L de  $Al_2O_3$  et 190 ppm de Ga(III) en utilisant le kelex dilué dans le kérosène, en présence de l'isodécane à 12 % [21].

### **Système TBP/TOPO**

L'extraction du gallium par le tributyl phosphate (TBP) et l'oxyde de tri-n-octyl phosphine (TOPO) a été étudiée à partir des solutions chlorhydrique où les espèces extraites sont :  $GaCl_3$  et  $HGaCl_4$  solvatées par deux ou trois molécules de solvant [22]. Les principales réactions proposées sont les suivantes :



### 1.2.1.2 Extraction par solvant de l'indium

#### **Composés organophosphorés**

De nombreux travaux de recherche [23] ont montré que les composés organophosphorés tels que l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique ( $D_2EHPA$ ), l'acide 2-éthylhexylphosphonique (EHEHPA) et l'acide di(2,4,4-triméthylpentyl) phosphinique (DTMPPA) dilués dans le toluène peuvent être utilisés avec succès pour l'extraction de l'indium III à partir de solutions acides.

#### **LIX 973N**

Alguacil F.J, [24] a étudié l'extraction de l'indium III par le LIX 973N qui est un mélange de 5-dodécyl-salicylaldoxime et de 2-hydroxy-5-nonylacétophénone oxime qui contient un modifiant appelé tri-décanol.

Les tests d'extractions de l'indium III par le LIX 973N ont été effectués à partir de solutions sulfuriques. L'espèce extraite dans ces conditions est de la forme  $InL_3$ .

#### **Solvants oxygénés**

E. Galghardi [25] a étudié l'extraction de l'indium en milieu chlorhydrique par les solvants oxygénés suivants : butanone, pentanone et heptanone. Il a constaté que les rendements d'extraction diffèrent d'un solvant à un autre et l'efficacité d'extraction suit l'ordre suivant: : Butanone > pentanone > heptanone. La figure 1 illustre l'extraction de l'indium par les solvants oxygénés

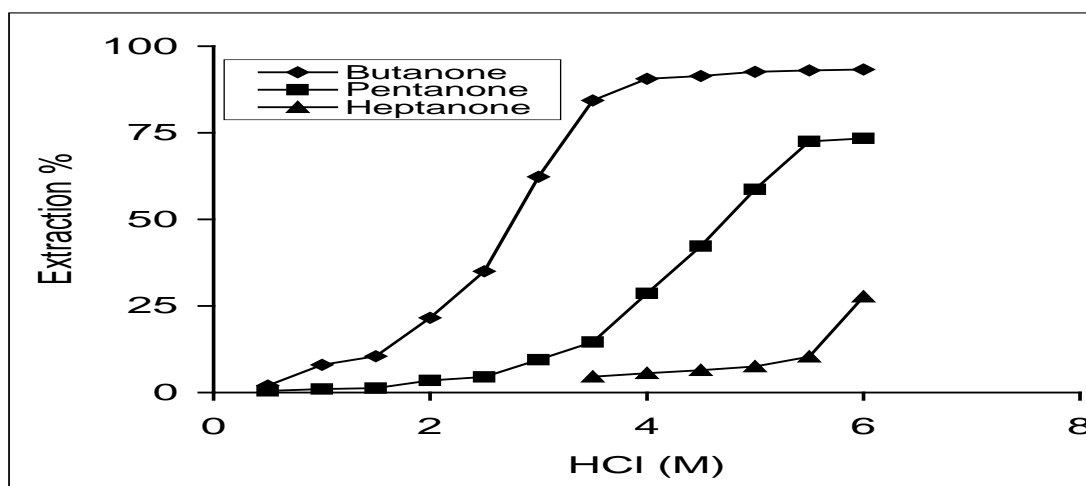


Figure 1: Extraction de l'indium par les solvants oxygénés [24]

#### **Acétylacétone et dérivés**

L'extraction du gallium, de l'indium et de l'aluminium en milieu sulfurique par l'acétylacétone diluée dans le benzène a été étudiée par G.P. Morie [26] à des pH allant de 0 à 4. Cette étude a montré que l'efficacité de récupération de ces trois métaux est la suivante: Gallium > Indium > Aluminium.

Les résultats obtenus sont représentés par la figure 2. Le même auteur a montré que l'efficacité d'extraction de l'indium varie en fonction de diluant utilisé. La figure 3 montre que l'acétylacétone diluée dans le chlorure de carbone ou le benzène extrait moins lorsque ce dernier est dilué dans le chloroforme.

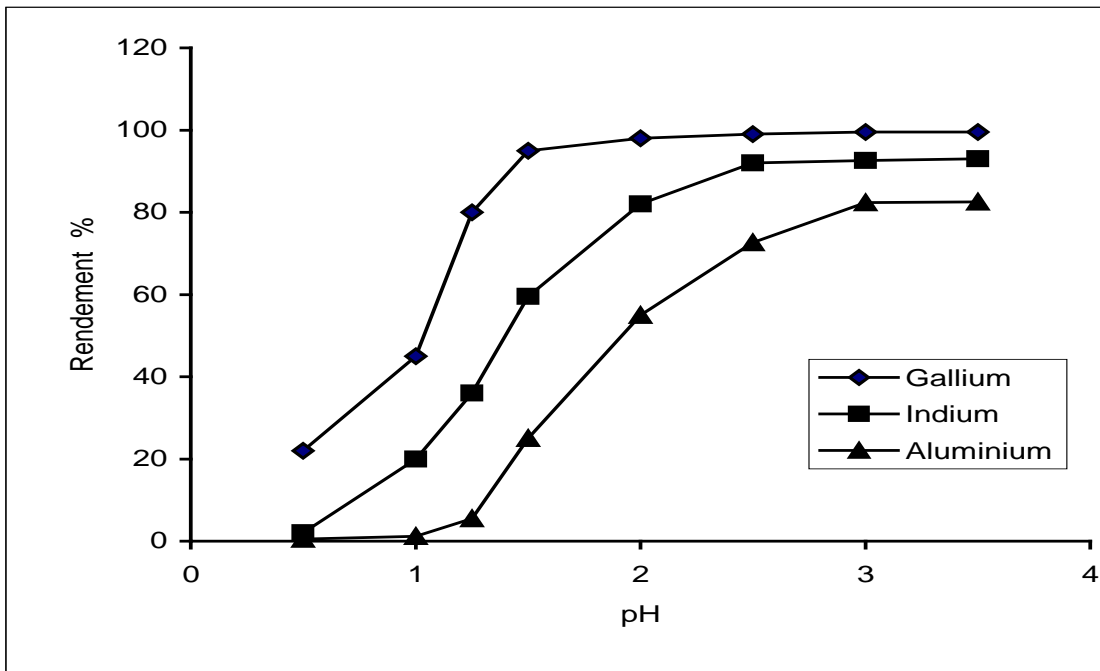


Figure 2: Extraction de l'indium, du gallium et de l'aluminium par l'acétylacétone diluée dans le chloroforme [26]

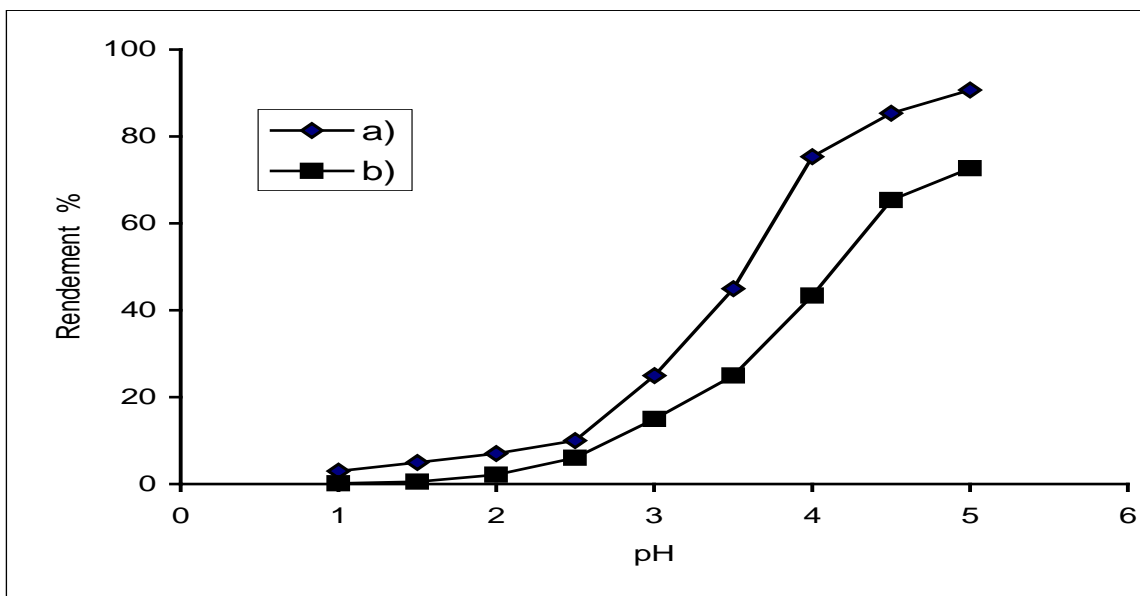


Figure 3: Extraction de l'indium par l'acétylacétone diluée dans le tétrachlorure de carbone (a) et le benzène (b) [26].

### **Tenoyltrifluoroacétone ( TTA)**

Cette étude a montré que l'indium peut être extrait par la tenoyltrifluoroacétone (TTA) diluée dans le benzène en milieu chlorhydrique à 0,02 M. A faible acidité, il se forme des complexes de types  $\text{In}(\text{TTA})_3$ ,  $\text{In}(\text{TTA})_2^+$ ,  $\text{In}(\text{TTA})^{+2}$ . A forte acidité, l'indium n'est pas complexé en phase aqueuse [27]. La figure 4 montre l'extraction de l'indium par la TTA diluée dans le chloroforme.

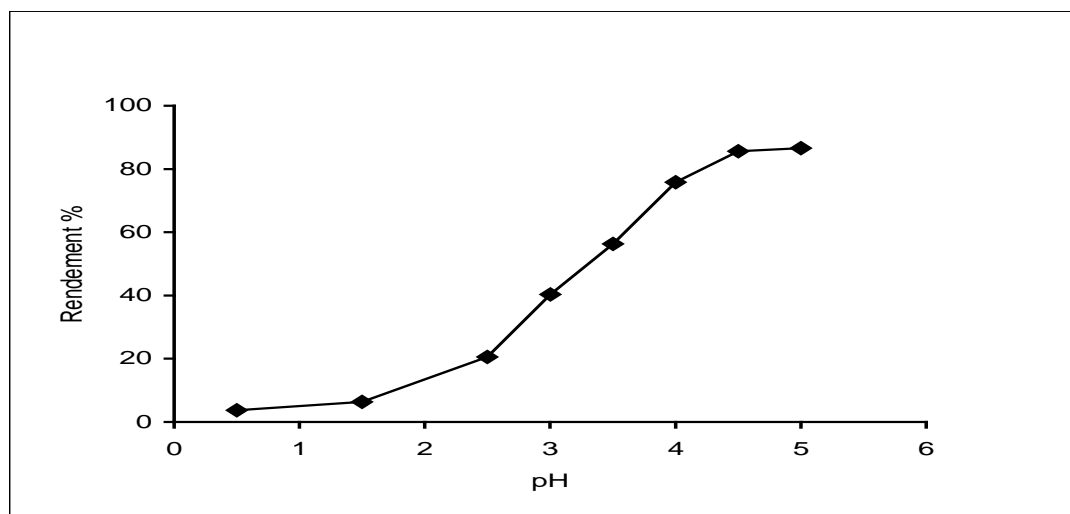


Figure 4: Extraction de l'indium par la TTA diluée dans le chloroforme [26]

### **Dithizone ou (Diphenylthiocarbazone)**

Pinipenko [28] a étudié l'extraction de l'indium par la dithizone diluée dans le  $\text{CCl}_4$  à pH compris entre 2 et 6 sans ajout de solution tampon (acétate d'ammonium). La figure 5 montre l'influence du pH sur l'extraction de l'indium par la dithizone diluée dans le tétrachlorure de carbone sans solution tampon.

Pierce [29] a repris les travaux d'extraction de l'indium par la dithizone en présence d'une solution tampon acétique (0,10 M) et à des valeurs de pH supérieures à 3. Il a remarqué que les conditions d'extraction sont favorables pour la séparation de l'indium, du gallium contenu dans la même solution initiale. La figure 6 illustre l'influence du pH sur la séparation de l'indium et du gallium par la dithizone diluée dans le tétrachlorure de carbone, en présence d'une solution tampon.

### **Acides carboxyliques**

L'extraction de l'indium par les acides carboxyliques est effective. La comparaison des radicaux  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{18}$  des acides monocarboxyliques, saturés ou non, a été faite sur des solutions d'indium de concentrations allant de  $10^{-5}$  à  $10^{-7}$  M en milieu perchlorique et le diluant utilisé est le chloroforme [30]. La figure 7 montre l'extraction de l'indium par certains acides carboxyliques.

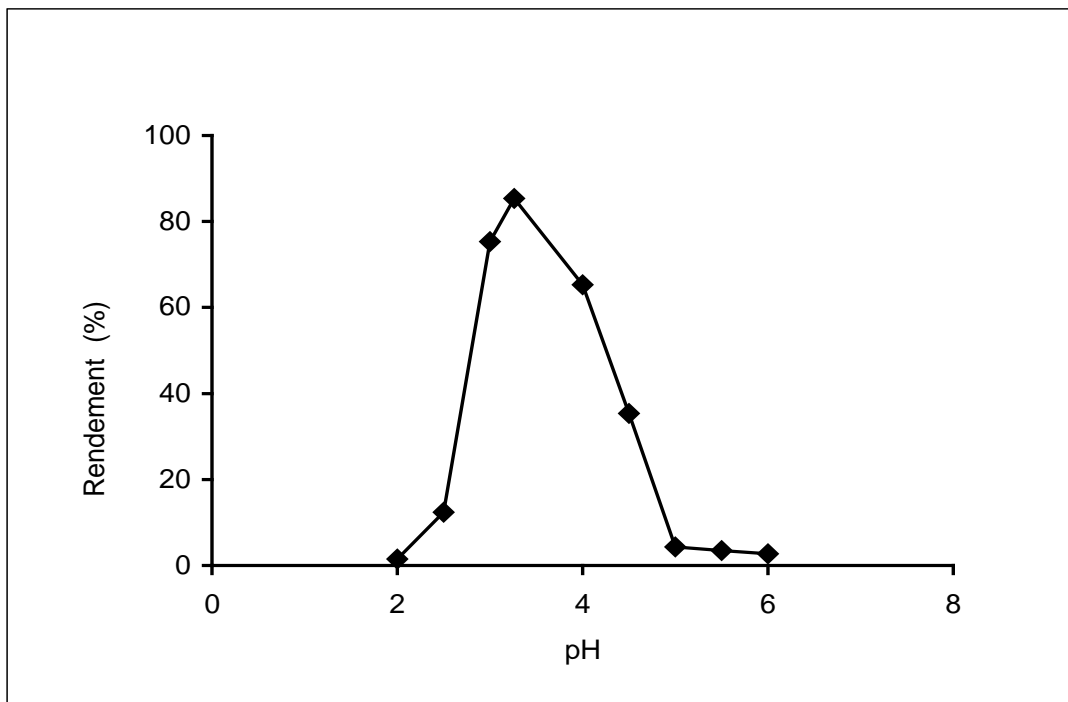


Figure 5: Influence du pH sur l'extraction de l'indium par la dithizone diluée dans le chloroforme, sans solution tampon [28]

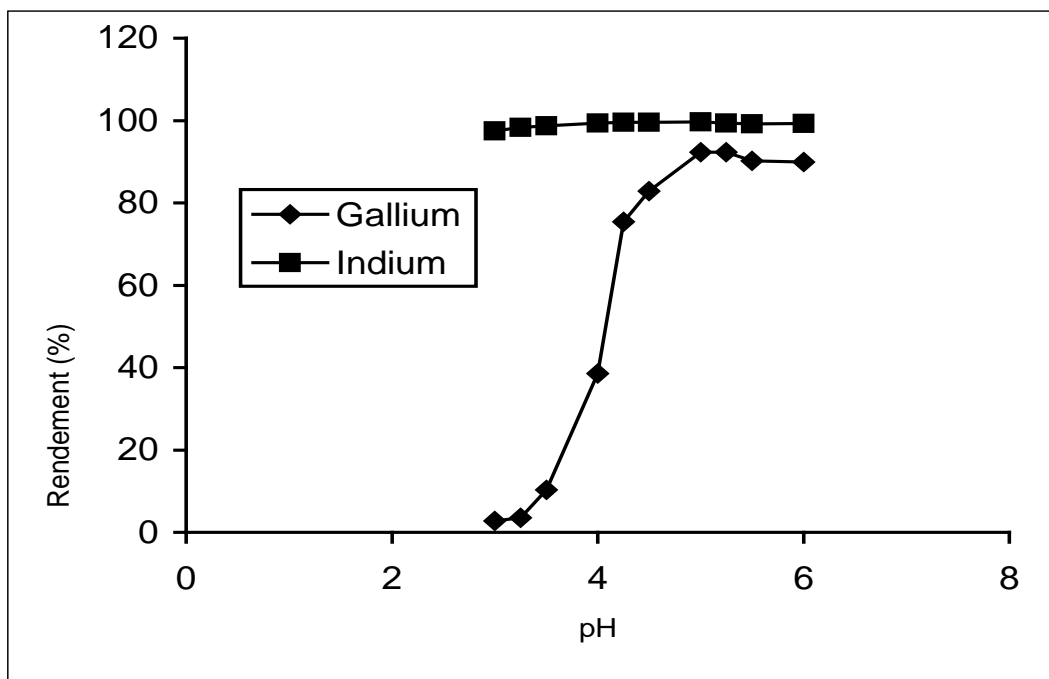


Figure 6: Influence du pH sur l'extraction de l'indium par la dithizone diluée dans le chloroforme, avec solution tampon [29].

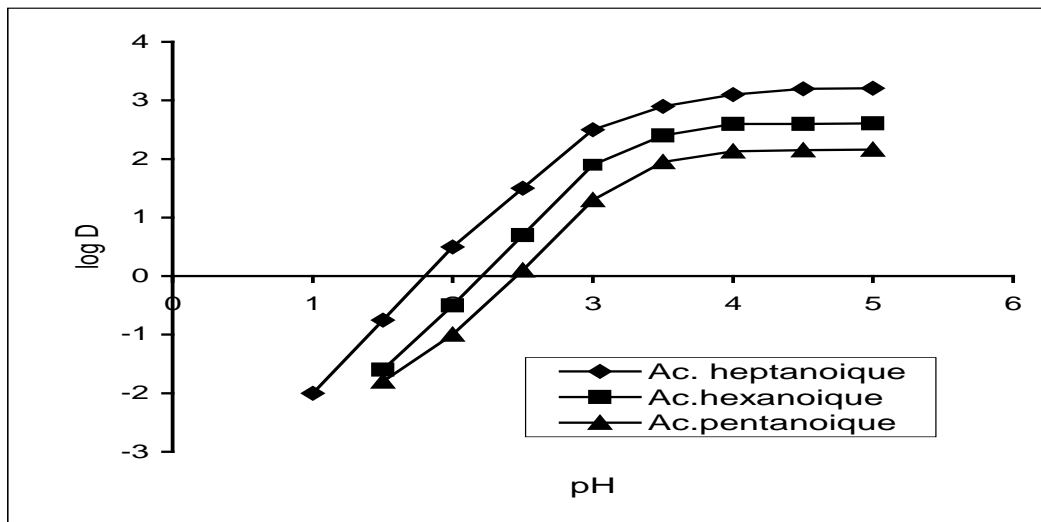


Figure 7 : Extraction de l'indium par les acides carboxyliques [30]  
( D étant le coefficient de distribution ).

### ***Mono et dialkylphosphate***

Les extractants monoalkylphosphates de types  $\text{RH}_2\text{PO}_4$  et les dialkylphosphates dilués dans le kérosène ont été utilisés pour la première fois dans la séparation In/Sn en milieu sulfurique [31].

Une comparaison d'efficacité entre les mono et les diéthylhexylphosphates a été faite en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{HClO}_4$  [31]. Aux faibles acidités, en milieu sulfurique ou nitrique, le DEHPA est plus efficace que le MEHPA, lorsqu'il est dilué dans l'heptane.

Cette étude propose un schéma d'extraction de l'indium des solutions intermédiaires issues des solutions de traitement des résidus de zinc. Les solutions d'indium sont complexées par l'acide ascorbique et extraites par le DEHPA avec un rapport O/A = 1, puis réextraites par HCl de concentration comprise entre 9 et 10 M [32].

### ***Tributylphosphate (TBP)***

Le tri-n-butylphosphate (TBP) a été utilisé pour purifier l'indium à 99,50 % qui est contaminé par Zn, Cd, Pb, Ni, Ag et As, lors de son extraction des minerais de zinc. Son extraction se fait souvent par le TBP dilué dans le benzène à 40 % à partir des solutions acides contenant 40 à 50 g/L d'indium, et son élution se fait par une solution d'acide chlorhydrique à 0,50 M [33].

#### **1.2.1.3 Extraction par solvant du germanium**

##### ***a) Dérivés alkylés de 8-hydroxy-quinoline (Kelex 100)***

Peu de travaux de recherche sont consacrés à l'étude de l'extraction du germanium dont une partie a montré que le kelex 100 est l'extractant adéquat. En 1985, les recherches de l'extraction du germanium se sont orientées vers l'utilisation simultanée de deux extractants ( effet du synergisme ), surtout lors de son extraction à partir des solutions réelles (minerais de zinc) [34].

## **b) LIX 63**

En France, D. Bauer et coll., [34] a utilisé le 5,8-diéthyl-7-hydroxy-6-dodécane oxime (LIX 63) en présence de l'acide octylphénylphosphate (OPPA) pour extraire le germanium à partir des solutions de lixiviation du minerai de germanium. Il a conclu que les conditions d'extraction étudiées ont permis l'obtention d'un rendement important (> 83%). Par la suite, Flett s'est intéressé au mécanisme et à l'influence des principaux facteurs sur l'extraction [35].

## **c) Acide d'octylphénylphosphate (OPPA)**

D. Harbuck et coll. [36] se sont intéressés à la récupération du germanium à partir des solutions de lixiviation qui contiennent du fer et du cuivre, respectivement 60 et 72 %. La phase organique utilisée est un mélange de l'octylphénylphosphate (OPAP) et le LIX 63 dilué dans le kérosène. Ils ont conclu que le rendement d'extraction du germanium est supérieur à 80 % à condition d'éliminer le cuivre et de réduire le fer ferrique en fer ferreux [35].

### **1.2.2 Travaux à échelle industrielle**

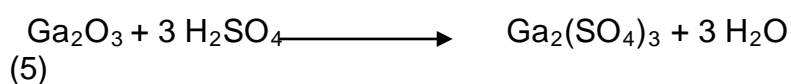
#### **1.2.2.1 Récupération du gallium et du germanium du minerai de Fer [37]**

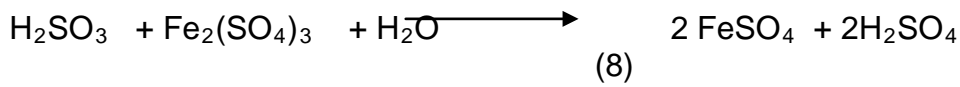
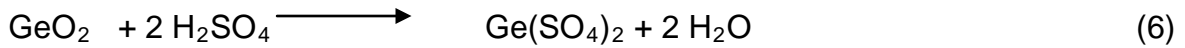
Les tests de récupération du gallium et du germanium ont été effectués à l'échelle semi-pilote sur du minerai de fer fourni par Apex Mine aux Etats-Unis. La composition chimique du minerai est donnée au tableau 2.

Tableau 2 : Composition chimique du minerai de fer fourni par " Apex Mine "[37].

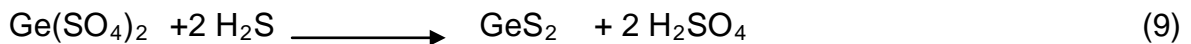
Éléments	Teneur (%)
Fe	16,9
Cu	1,97
Zn	1,52
Ge	0,096
Ga	0,037
In	0,017
As	0,92
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	34,50
Ag	2,45

Avant sa lixiviation par l'acide sulfurique, le minerai doit subir un broyage pour obtenir des grains de diamètre de 144 µm. La lixiviation se fait en présence de SO<sub>2</sub> pour réduire le fer ferrique en fer ferreux. Le processus chimique pour l'obtention du sulfate de gallium et de germanium et la réduction du fer est exprimée par les réactions suivantes:





Il a été montré que les taux de mise en solution du gallium et du germanium sont respectivement de 88 et 66%. Après l'étape de filtration, une cémentation est jugée nécessaire pour l'élimination du cuivre. La séparation du gallium et du germanium se fait en introduisant  $\text{H}_2\text{S}$  pour la précipitation du germanium sous forme de  $\text{GeS}_2$ , selon la réaction suivante:



$\text{GeS}_2$  est filtré et ensuite dissous par  $\text{HCl}$  en présence de  $\text{NaClO}_3$  pour oxyder  $\text{S}^{-2}$  en  $\text{S}^0$  selon la réaction suivante:



$\text{GeCl}_4$  est distillé pour obtenir  $\text{GeO}_2$  par la méthode d'électrolyse avec  $\text{H}_2\text{O}$ .

L'hydroxyde de gallium est précipité par  $\text{NaOH}$  pour obtenir  $\text{NaGaO}_2$  qui est dissous par  $\text{HCl}$  pour préparer le gallium métallique par l'étape d'électrolyse [38].

### 1.2.2.2 Récupération de gallium et de germanium du résidu de $\text{ZnS}$ [39].

La composition chimique du minerai  $\text{ZnS}$  est donnée au tableau 3. Le minerai de  $\text{ZnS}$  est fourni par l'installation de "Jersey Mine zinc" aux USA [39].

Tableau 3 : Composition chimique de  $\text{ZnS}$

Eléments	Teneur %
Ga	0,032
Ge	0,010
Zn	19,20
Al	0,59
Ca	4,13
Cd	0,19
Cu	1,05
Fe	11,90
Pb	5,60

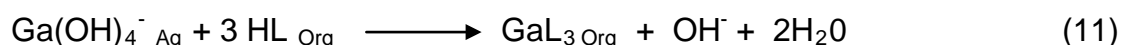
Avant la lixiviation de  $\text{ZnS}$ , le minerai cité dans le tableau 3 est grillé à haute température pour convertir  $\text{ZnS}$  en  $\text{ZnO}$  et  $\text{SO}_2$  ainsi que les autres sulfures [39]. Le produit calciné est lixivié par  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La solution lixiviée est purifiée par addition de  $\text{ZnO}$  en donnant lieu à un précipité appelé "boue de fer". Dans ce cas, le gallium est extrait de "la boue de fer" avec une liqueur caustique. Dans ce procédé, le gallium et l'aluminium sont solubilisés pour être précipités par une solution de soude caustique, tandis que le fer reste dans le résidu sous forme d'hydroxyde. Le

précipité ainsi filtré est dissous dans HCl à partir duquel le gallium est sélectivement extrait par les éthers [40].

Les éthers seront par la suite évaporés par distillation, en laissant le gallium concentré qui est attaqué par NaOH puis purifié et électrolysé pour donner du gallium métallique pur [41]. Le germanium et l'indium sont récupérés sous forme de  $\text{GeCl}_4$  et  $\text{InCl}_3$ .

### 1.2.2.3 Récupération du gallium de la liqueur de Bayer ( solution aluminatée ).

La récupération du gallium des solutions de Bayer ( solution d'aluminatée ) se fait par extraction, par solvant, en utilisant le Kelex 100 dilué dans le kérosène selon la réaction suivante:



HL : Kelex 100.

Ensuite, le gallium est réextrait de la phase organique avec une solution d'acide chlorhydrique (  $\text{HCl} < 2\text{M}$  ) selon la réaction suivante:



Dans ces conditions, le Kelex 100 extrait également l'aluminium qui est présent à fortes concentrations dans les solutions de Bayer. Dans le cas de la séparation de l'aluminium du gallium, on procède en premier lieu à la réextraction de l'aluminium par l'acide chlorhydrique (  $\text{HCl} = 3\text{M}$  ) avant de procéder à la récupération du gallium. Le schéma global, illustré par la figure 8 résume les étapes de récupération du gallium des solutions de Bayer [42].

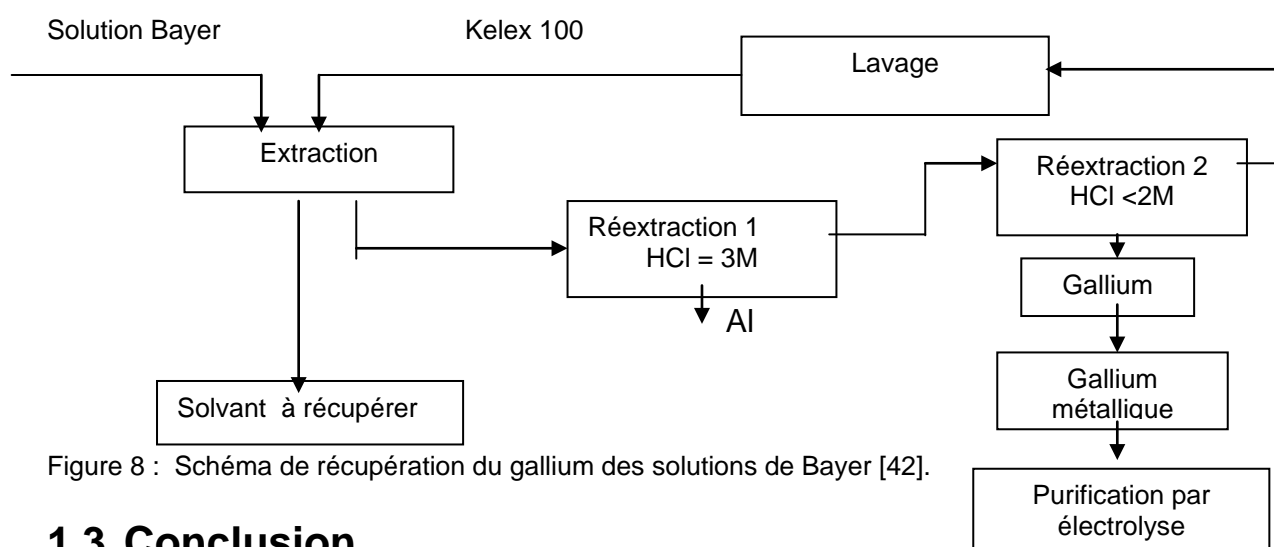


Figure 8 : Schéma de récupération du gallium des solutions de Bayer [42].

## 1.3 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré l'importance du gallium, du germanium et de l'indium dans les domaines de l'industrie et de la recherche et mis en exergue les travaux de recherche relatifs aux procédés de leur récupération des minerais de zinc ou à des résidus de zinc.

Les travaux de recherche actuels sur ces métaux de faibles concentrations visent à mettre en œuvre des procédés de récupération pour aboutir à une extraction sélective et plus quantitative possible. Signalons qu'en Algérie, peu de travaux traitent de la récupération de ces métaux.

Le second chapitre sera consacré à la caractérisation et au traitement chimique des résidus de zinc de l'unité d'électrolyse de Ghazaouet pour éliminer le zinc par l'adsorption au moyen d'une bentonite algérienne et le fer par le procédé à la jarosite.

# **Chapitre 2**

## **2 Traitement des résidus de zinc de Ghazaouet**

Une partie de ce travail a fait l'objet de publications :

“ The removal of zinc from aqueous solutions by natural bentonite “, ***Water research, vol. 31, N°3, pp: 621-629, (1997).***

“ Application du procédé à la jarosite pour l'élimination du fer contenu dans les résidus de zinc de l'unité d'électrolyse de Ghazaouet (Tlemcen) “, ***Sciences & Technologie, N°13, pp: 43-46, ( 2000).***

“ Recovery of gallium, germanium and indium from Algerian residues“, ***Entropie, vol. 37 , N° 233, ( 2001).***

## 2.1 Introduction

Dans le présent chapitre nous allons aborder les résidus de zinc pour expliquer les différentes étapes de leur production à partir de la lixiviation des minerais de zinc (blendes).

Une partie de ce chapitre sera consacrée à la caractérisation physico-chimique de ces résidus et un pré traitement a été jugé nécessaire pour convertir les sulfures du gallium, du germanium et de l'indium en oxydes. L'analyse de ces résidus a montré que la présence du zinc et du fer à fortes teneurs représente un handicap pour la récupération de ces métaux. A cet effet, deux procédés ont été développés pour l'élimination de ces métaux, respectivement, par adsorption et par précipitation sous forme de jarosite.

## 2.2 Unité d'électrolyse de Ghazaouet (Tlemcen) et production des résidus de zinc

### 2.2.1 Présentation de l'unité d'électrolyse de Ghazaouet

L'unité d'électrolyse de Ghazaouet est située dans le prolongement Ouest et limitrophe du port de Ghazaouet. Elle est entrée en production en 1970. Cette unité est prévue pour produire annuellement du zinc, du cadmium et de l'acide sulfurique.

La production annuelle est de :

40.000 tonnes de zinc à 99 % de pureté

5000 tonnes de zamac (alliage de zinc)

150 tonnes de cadmium

70.000 à 90.000 tonnes d'acide sulfurique à 96 % de pureté.

#### 2.2.1.1 Procédé de fabrication du zinc

Le procédé de fabrication du zinc est illustré par la figure 9.

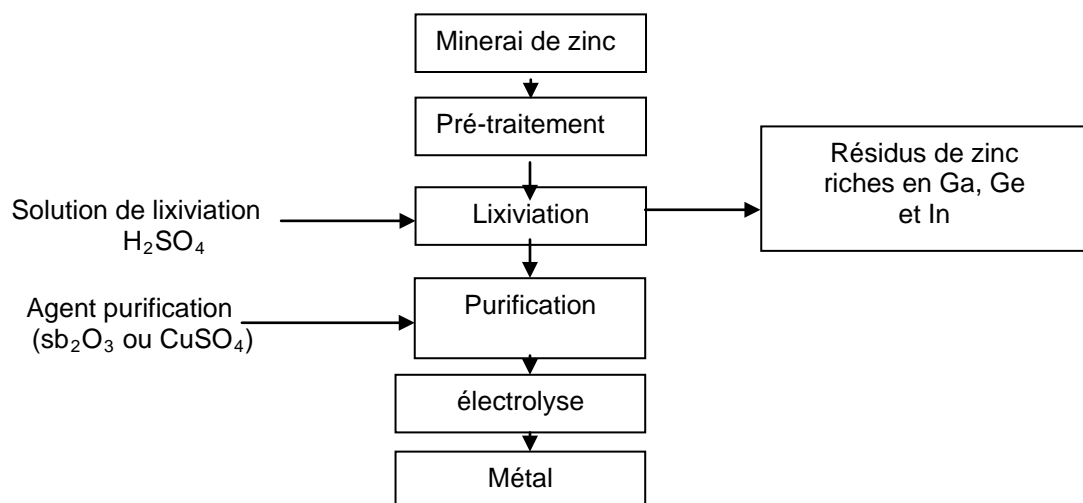


Figure 9 :Schéma de traitement du minerai de zinc par hydrométallurgie.

Ce procédé comprend deux grandes étapes :

La première étape comprend les opérations suivantes :

### **1- Pré-traitement des minerais**

Les minerais polymétalliques de blende (ZnS) proviennent soit des minerais de la mine de El-Abed (Tlemcen), soit des minerais des pays étrangers (Pérou, Mexique et l'Iran), car les quantités produites localement sont insuffisantes pour faire fonctionner l'unité. Au préalable, ces minerais subissent un traitement physique comprenant les étapes suivantes :

#### **a) Concassage**

Il a pour but de transformer les blocs de minerais en fragments de 5 à 10 mm.

#### **b) Broyage**

Le broyage complète l'action du concassage en réduisant les blocs de minerais en poudre fine dont les particules ont des diamètres de 1 mm afin de faciliter la lixiviation.

#### **c) Criblage**

Il consiste à classer les particules suivant leur dimension en classes granulométrique

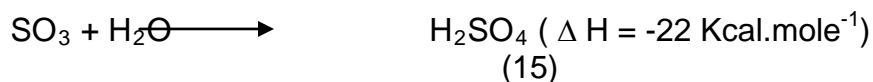
#### **d) Grillage**

Le but de cette opération consiste à griller la blende (ZnS) dans un four à lit fluidisé à une température allant de 800 à 1000 °C pour transformer les sulfures de zinc en oxyde de zinc, selon la réaction de désulfuration suivante [43] :



L'oxyde de zinc ainsi formé est stocké après refroidissement afin de le soumettre aux opérations hydrométallurgiques.

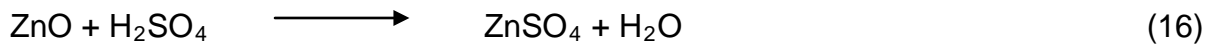
Le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) dégagé lors de cette réaction est transformé à son tour en SO<sub>3</sub> qui servira à la fabrication de l'acide sulfurique selon les réactions suivantes:



### **2) Traitement du minerai par voie chimique**

#### **a) Lixiviation par l'acide sulfurique**

La lixiviation a pour but d'extraire le zinc à partir de ZnO et des ferrites de zinc. Le minerai est lixivié dans une solution d'acide sulfurique chaude pour obtenir du sulfate de zinc, selon la réaction :



La solution impure issue des décanteurs est dirigée vers l'unité de purification.

### **b) Purification**

La purification se déroule en deux étapes : purification à chaud et purification à froid.

La purification à chaud permet d'éliminer principalement le cobalt, le nickel et le cuivre à une température de 75 °C en présence d'antimoine et de cuivre sous forme de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  et  $\text{CuSO}_4$ . La cémentation du cobalt, du nickel et du cuivre se fait en présence de la poudre de zinc selon les réactions suivantes :



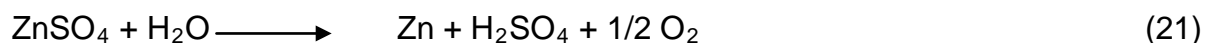
La purification à froid permet d'éliminer les impuretés qui n'ont pas été totalement éliminées comme le cadmium. Par ajout de poudre de zinc, le cadmium est cémenté à une température de 30 °C.



La solution ainsi purifiée, avant d'être stockée, est acheminée vers l'unité de dégypage afin d'en éliminer le calcium pour éviter qu'il n'encrasse les cuves d'électrolyse.

### **C) Electrolyse**

Cette étape s'effectue dans des cellules garnies de cathodes en aluminium et d'anodes en plomb argentifère. La solution purifiée est soumise à un courant électrique continu, c'est alors que les ions  $\text{Zn}^{2+}$  se déposent sur les cathodes [44]. L'électrolyse s'exprime selon la réaction suivante :



La solution appauvrie en zinc au cours de la réaction d'électrolyse est recyclée vers la lixiviation.

### **d) Fusion et moulage**

C'est au cours de la fusion et du moulage que le zinc atteint une forme propice à sa mise en marché.

## **2.2.2 Pollutions engendrées par le traitement du minerai de zinc**

### **2.2.2.1 Pollution atmosphérique**

Les polluants atmosphériques peuvent causer des effets néfastes sur l'environnement et sur la population. Au niveau de la cheminée principale de l'unité, les principaux gaz dégagés sont :  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ , métaux lourds et  $\text{NO}_2$ .

### **2.2.2.2 Impact sur la santé publique**

Depuis la mise en service de cette unité, la population de la ville de Ghazaouet et les médecins des secteurs public et privé se plaignent d'une évolution de la pathologie respiratoire ainsi que de certains signes de pathologie dermatologique et ophtalmologique. L'effet cancérigène peut être dû à la présence du cadmium, du plomb et du chrome contenus dans les poussières de la fumée générée.

## **2.2.3 Les résidus engendrés par l'unité d'électrolyse de Ghazaouet**

La lixiviation sulfurique du minerai de zinc conduit à des résidus contenant du zinc sous forme de zinc ferrique  $\text{ZnO.FeO}_3$  insolubles et d'autres métaux lourds et de valeurs tels que; l'argent, le gallium, le germanium, l'indium, .... Ces résidus sont filtrés puis lavés avant d'être stockés à proximité de l'usine. Les principaux résidus et effluents industriels produits par cette unité sont :

### **2.2.3.1 Résidus de zinc solides**

La totalité des ces résidus de zinc est évaluée à 200000 tonnes. La production annuelle est estimée à 15 000 tonnes de boues humides à 40 %. Ces résidus de zinc contenant une forte diversité de métaux lourds et de valeurs atteignant souvent la mer par écoulement quand il pleut. Ils proviennent :

des boues de l'atelier de cadmium, composées essentiellement de chrome et de thallium qui sont généralement stockées au sein de l'unité dans des cuves souterraines étanches,

des boues de lixiviation (résidus de zinc) provenant de l'atelier de mise en solution des minerais grillés et qui ne peuvent être recyclées économiquement. Ces résidus de zinc feront l'objet de notre étude de recherche.

#### **a) Composition des résidus de zinc de Ghazaouet**

La composition chimique des résidus de zinc fournis par l'unité a été vérifiée au Laboratoire de Traitement des Minerais de l'ex Centre de Développement des Matériaux de Draria (tableau 4). Elle renferme :

tous les éléments insolubles avec l'agent de lixiviation (acide sulfurique), le zinc sous forme de ferrites insolubles à froid,

les éléments hydrolysables à pH = 4 - 5 tels que l'aluminium, l'étain et entraînés par la précipitation de l'hydroxyde du fer [45]. On signale que la dite composition peut être modifiée selon la nature du minerai de zinc (ZnS) dont une partie est importée par l'unité de l'étranger.

Tableau 4 : Composition chimique des résidus de zinc de l'unité de Ghazaouet

Eléments	Teneur massique (%)
Zn	19,65
Fe	19,74
Cd	0,21
Ni	0,45
Ag	$2,28.10^3$
Ga	0,030
Ge	0,003
In	0,018
Cu	0,43
Mg	1,00
Mn	3,50
S	8,00

### **b) Comparaison avec d'autres résidus de zinc**

Pour comparer la composition chimique des résidus de zinc de l'unité d'électrolyse de Ghazaouet (Tlemcen) avec d'autres, nous avons pris comme référence la composition des résidus de lixiviation des blends des U.S.A et dont la composition est donnée au tableau 5 [46].

Tableau 5 : Composition chimique des résidus des blends des U.S.A [46]

Eléments	Teneur massique (%)
Zn	21,20
Fe	10,82
Cd	1,35
Ni	0,25
Al	1,38
Cu	2,93
Pb	3,65
Ga	0,05
Ge	0,04
In	0,16
S	11,70
Ca	3,43

### **2.2.3.2 Effluents liquides :**

Ces rejets sont fortement contaminés par différents éléments polluants (Métaux toxiques et métaux lourds). Ils sont très acides et proviennent de :

la station de déminéralisation de l'eau brute,  
la tour d'absorption et le séchage,  
la tour de purification de gaz de grillage.

Ces effluents sont traités dans la station de neutralisation qui permet de neutraliser le pH dans les trois cuves en série, suivi d'une décantation et séparation solide-liquide dans un filtre à tambour. La solution obtenue est recyclée dans la tour de lavage. Le résidu est évacué par camion et rejeté dans une décharge publique loin de la ville. La consommation de la chaux est très importante. Néanmoins, les arrêts fréquents de cette station (difficulté d'approvisionnement en chaux) laissent ces effluents polluer la mer.

#### **2.2.4 Stockage des résidus de zinc de l'unité d'électrolyse de Ghazaouet**

Les résidus de lixiviation sont stockés dans une aire près de l'usine, le long d'une falaise surplombant la mer. Ils se présentent sous forme de boues sèches en surface après leur exposition à l'air libre; ils sont recouverts d'une couche blanche de dépôt de gypse et de sulfate de zinc. Jusqu'à présent, ces résidus de zinc n'ont pas connu de solution de valorisation et risquent d'engendrer des dégâts importants au site. Les conditions de stockage des résidus de zinc, ajoutés aux boues cuivriques, constituent des dangers pour l'environnement marin et l'activité portuaire à proximité.

La principale mesure urgente à prendre est la réalisation d'une décharge industrielle contrôlée permettant aux chercheurs de procéder à son évaluation dans les bonnes conditions.

#### **2.2.5 Caractérisation physico-chimique des résidus de zinc**

La caractérisation des résidus de zinc, prélevés à l'unité d'électrolyse de Ghazaouet, est une étape importante et décisive pour la suite du travail, car elle permet de fournir certaines informations sur leurs propriétés physico-chimiques. Cette caractérisation consiste en la détermination des paramètres suivants :

##### ***a) Analyse physique***

L'analyse chimique utilisée est la Fluorescence X qui est constituée de deux systèmes essentiels suivants [47]:

- Un système de production du rayonnement excitateur (tube à Rayons X de type SIEMENS) et une cible secondaire en molybdène permettant l'excitation de l'échantillon et l'élimination du bruit de fond.
- Un système de détection et d'analyse (détecteur Si(Li) et son électronique associés).

Les échantillons de résidus de zinc à analyser ont été irradiés par des faisceaux de RX d'énergie égale à 17,478 Kev.

Les principaux métaux identifiés par la fluorescence X sont montrés sur la figure 10.

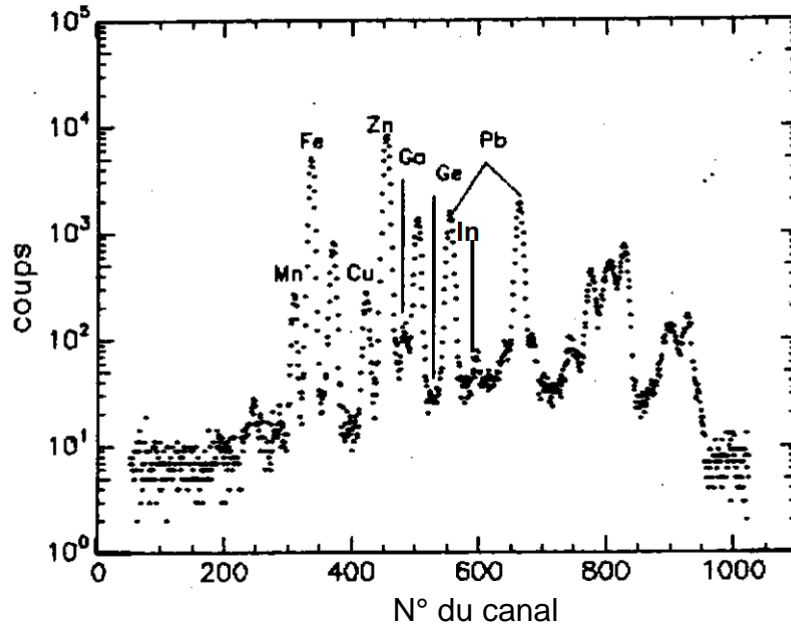


Figure 10: Spectre d'analyse des résidus de zinc par Fluorescence X.

Les concentrations massiques en éléments majeurs et mineurs déduites sont indiquées dans le tableau 6.

Tableau 6 : Analyse chimique des éléments majeurs

Eléments majeurs	concentration massique (%)	Eléments mineurs	Concentration massique (%)
ZnO	23,65	GeO <sub>2</sub>	0,040
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	57,19	PdO	0,018
SiO <sub>2</sub>	6,10	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,021
PbO	7,39	AgO	0,028
MnO	3,27	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,040
CaO	2,03	NiO	0,057
CuO	0,10	CoO	0,071
Eléments mineurs	0,35	CdO	0,083

### ***b) Analyse minéralogique***

Pour identifier les différentes phases minéralogiques présentes dans les résidus, nous avons utilisé la DRX, modèle PW 1730, marque Philips. Les résultats de l'analyse de la DRX sont représentés par le Tableau 7.

Tableau 7 : Analyse minéralogique des résidus de zinc par DRX

Phases	Concentration massique %
ZnO.Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68,30
FeS	8,43
ZnS	6,00
CaSO <sub>4</sub>	1,80
SiO <sub>2</sub>	6,30
PbSO <sub>4</sub>	5,40

A partir du tableau 7, nous remarquons que le zinc se trouve principalement dans les résidus sous forme de ferrite de zinc ( ZnO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ).

### c) Détermination de la masse volumique

Deux échantillons, l'un grillé à 500°C et l'autre brut, ont été utilisés pour déterminer la densité réelle. Dans un pycnomètre, nous avons introduit une quantité de résidus et l'ensemble est pesé puis rempli avec du benzène liquide qui a la propriété d'occuper les pores volumiques des résidus sans les mouiller. La formule de la masse volumique est donnée par l'expression suivante :

$$\rho_b = \frac{m - m_p}{V_p - \frac{(m_t - m_b - m_p)}{\rho_B}} \quad (22)$$

avec :

$m$  : masse du pycnomètre + masse du résidu ( g ) .

$m_p$  : masse du pycnomètre vide ( g ) .

$V_p$  : volume du pycnomètre vide ( cm<sup>3</sup> ) .

$m_t$  : masse totale [ pycnomètre + résidu+ benzène ] ( g ) .

$m_b$  : masse du résidu ( g ) .

$\rho_b$  : masse volumique du benzène en g/cm<sup>3</sup> (  $\rho_b = 0,87 \text{ g/cm}^3$  ) à T=20°C.

Ainsi, les résultats obtenus des masses volumiques sont regroupés dans le tableau 8.

Tableau 8: Valeurs des masses volumiques

Nature des résidus	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )
Résidus grillés à 500°C	1,92 ± 0,05
Résidus non grillés	1,81 ± 0,05

D'après ces résultats, on remarque que la masse volumique des résidus grillés à 500°C diffère de celle des résidus non grillés (11%).

#### d) Taux d'humidité

Nous savons au préalable que les résidus de zinc sont hygroscopiques. A cet effet, nous avons jugé utile de déterminer le taux d'humidité pour connaître par la suite la masse exacte des résidus à traiter.

Nous avons pris deux échantillons de masse 10 et 20 g que nous avons séchés dans une étuve à 110 °C pendant 2h (selon la norme DIN). Après séchage, nous avons déterminé le taux d'humidité de chaque échantillon à des intervalles de temps réguliers (toutes les 30 minutes) et ce, jusqu'à obtention d'un poids constant.

Le taux d'humidité notée par T (%) est défini par l'expression suivante :

$$T(\%) = \frac{(M_i - M_s) \times 100}{M_i} \quad (23)$$

M<sub>i</sub> : Masse initiale de résidus en grammes

M<sub>s</sub> : Masse séchée de résidus au cours du temps en grammes.

Les résultats du taux d'humidité sont illustrés par la figure 11.

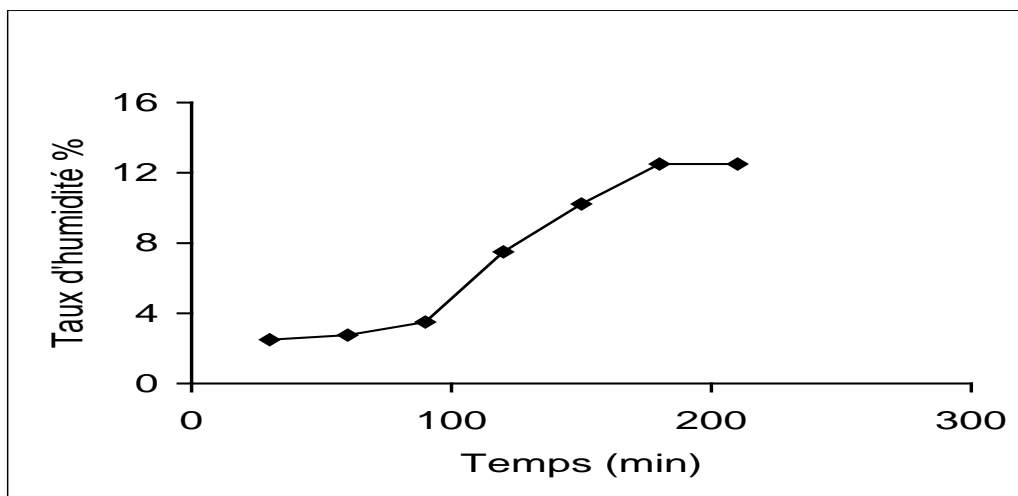


Figure 11: Détermination du taux d'humidité des résidus de zinc de Ghazaouet

A partir des résultats obtenus, on remarque que trois heures suffisent pour atteindre un taux d'humidité égale à 12,50 %. Ce taux est faible par rapport à celui de leur sortie d'usine sous forme de boue, qui est de 40%.

## 2.2.6 Prétraitement des résidus par grillage

Dans la partie grillage, nous avons considéré les deux principaux paramètres : température et temps de grillage [48].

## 2.2.7 Influence de la température et du temps du grillage

L'analyse minéralogique ainsi que d'autres travaux de recherche sur les résidus de zinc ont montré que la plupart des éléments métalliques présents dans les résidus de zinc se trouvent sous forme de sulfures, en particulier le gallium, le germanium et l'indium [49]. Pour convertir ces sulfures en oxydes, nous avons prétraité ces résidus en utilisant le procédé de grillage [43].

Les échantillons de résidus séchés ont subi au préalable un broyage et un tamisage pour obtenir de faibles classes granulométriques. Le grillage a été effectué dans un four où les résidus sont introduits dans des capsules en porcelaine portées de 600 à 1000 °C, à différents temps. L'évolution des concentrations de gallium, de germanium et d'indium est illustrée par la figure 12.

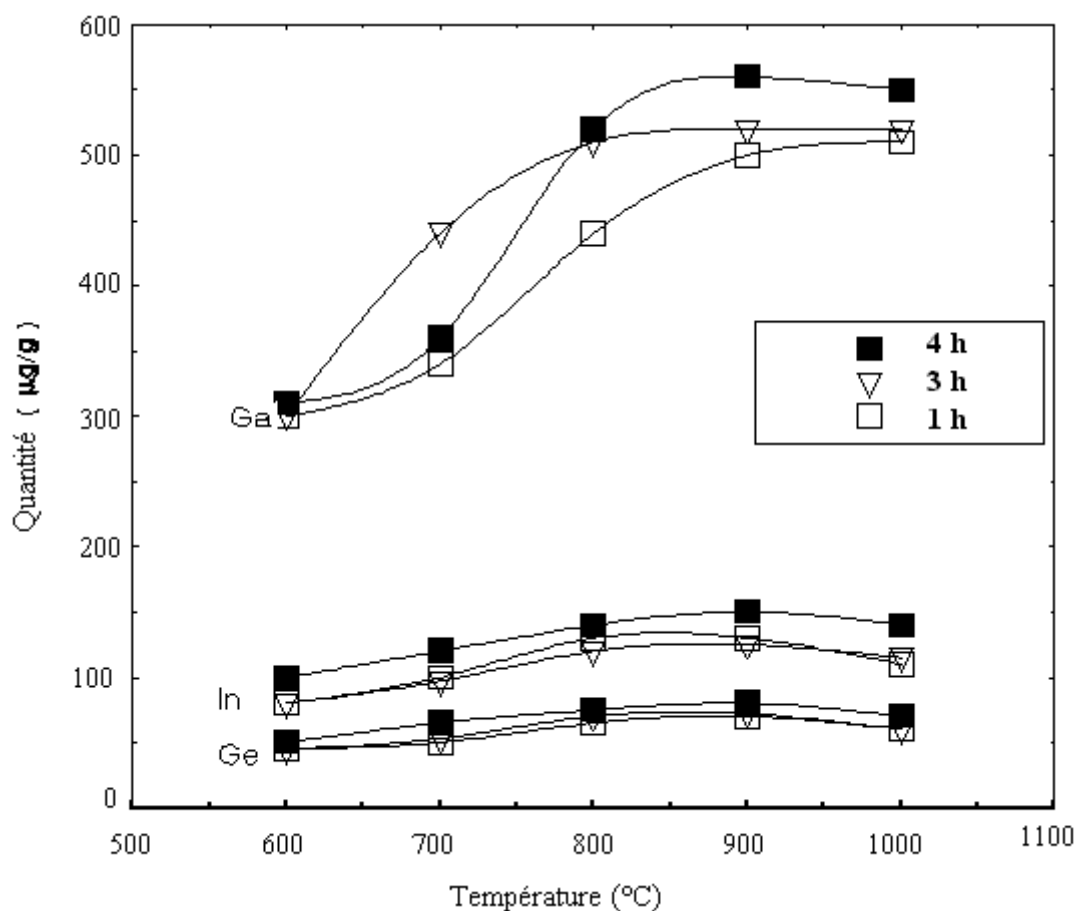


Figure 12: Variation des concentrations du gallium, du germanium et de l'indium en fonction du temps de grillage.

La figure 12 montre que l'augmentation de la température influe sur la variation des teneurs en gallium, en germanium et en indium, notamment dans la gamme de 600-900°C. Pour le gallium, sa teneur augmente de 300 à 500 µg/g à t = 1 h de grillage. Cette teneur peut atteindre 550 µg/g quand t = 4h. Pour le germanium, sa teneur augmente de 45 à 60 µg/g à t = 1h et peut atteindre 60 µg/g quand t = 4h. Pour l'indium, sa teneur augmente de 80 à 110 µg/g à t = 1h et peut atteindre 140 µg/g quand t = 4h. Cette variation de la teneur de chaque élément est due à la conversion des sulfures métalliques en oxydes [48]. Au delà de 900°C, la variation de la teneur en gallium et en indium reste faible, contrairement à celle du germanium qui décroît en raison de sa réaction avec SiO<sub>2</sub> et ZnO présents dans les échantillons pour former les composés tels que : ZnGeO<sub>4</sub> et SiGeO<sub>4</sub>, difficilement solubles [50].

## 2.2.8 Traitement des résidus de zinc par voie chimique

Les résidus de zinc grillés sont attaqués par l'acide sulfurique et à différentes températures. Cette attaque permet la dissolution des ferrites et d'oxyde de zinc selon les réactions suivantes :



### 2.2.8.1 Déroulement des expériences de traitement

L'échantillon du résidu pesé est attaqué par des solutions d'acide sulfurique selon les conditions de température, concentration de l'acide et le temps de lixiviation considérées. Une filtration est nécessaire pour séparer le solide du liquide. L'analyse chimique du gallium, germanium et de l'indium a été effectuée par la méthode spectrophotométrique d'absorption atomique type FMD, modèle Carl Zeiss.

### 2.2.8.2 Influence des paramètres de lixiviation

L'utilisation d'un tel procédé de traitement consiste en la détermination des conditions permettant la mise en solution de gallium, de germanium et d'indium. A cet effet, nous avons considéré les paramètres suivants : la concentration de l'agent lixiviant, le temps de lixiviation et la température de lixiviation.

#### a) Influence de la concentration de l'agent lixiviant

L'agent lixiviant utilisé dans cette partie est l'acide sulfurique [51]. L'attaque des résidus grillés a été effectuée par différentes concentrations d'acide sulfurique pour mettre en solution les trois métaux. La gamme de concentrations utilisée varie de 2 à 10M. Les résultats des essais de lixiviation sont représentés sur la figure 13.

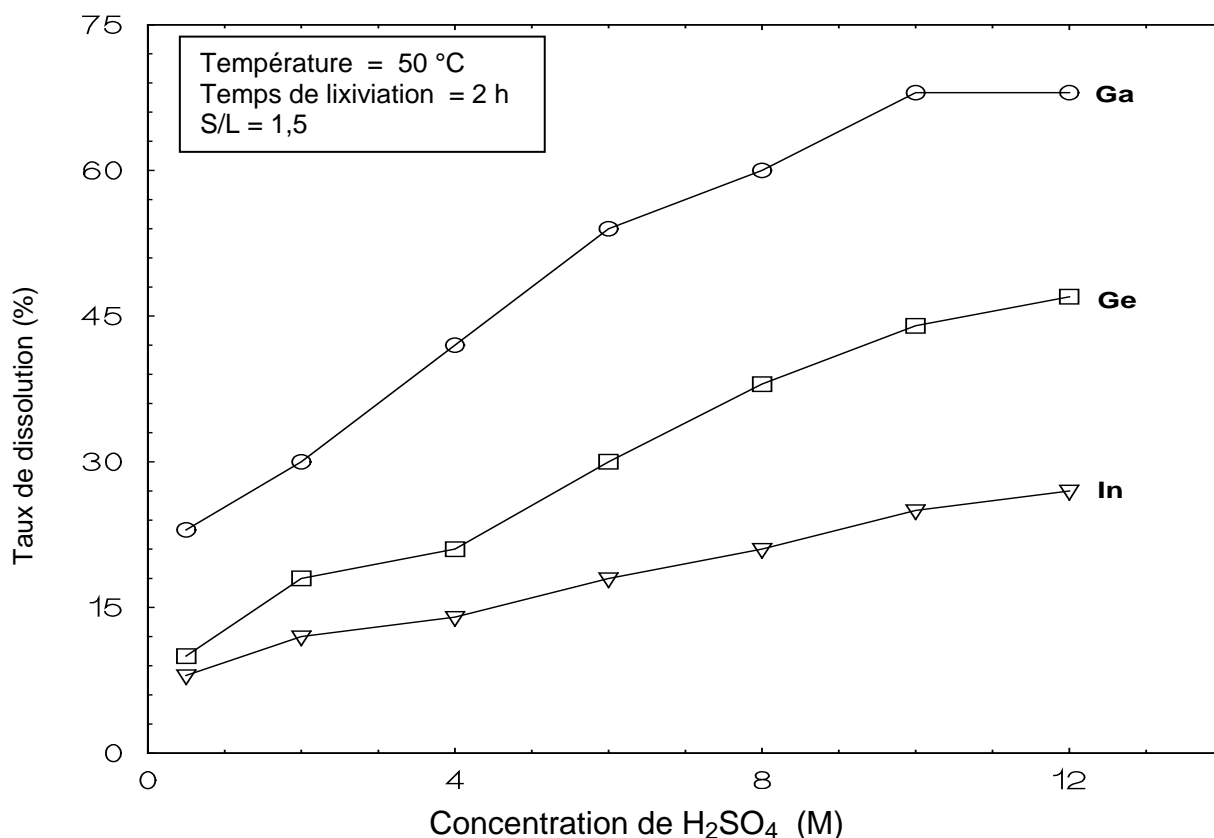


Figure 13 : Variation des rendements de Ga, Ge et In en fonction de la concentration en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (température 50°C et S/L =1,50 ).

A partir de la figure 13, nous constatons que l'efficacité de la mise en solution de gallium, de germanium et d'indium varie en fonction de l'augmentation de la concentration de l'acide jusqu'à 10M. Au-delà de 10M, cette efficacité demeure constante pour chaque élément. A cet effet, les rendements de récupération du gallium, du germanium et de l'indium dans les conditions opératoires suivantes : T= 50°C, temps de lixiviation = 2h et la concentration de l'acide =10 M, sont respectivement 68, 44 et 25 %. Ces rendements sont considérés faibles, en particulier celles de germanium et d'indium. Ceci peut être expliqué par le fait que le germanium se trouve sous forme de composés difficilement solubles dans les conditions citées auparavant et que la présence de gel de silice au cours de la dissolution absorbe une partie de l'indium ce qui réduit la quantité d'indium [52].

### **b) Influence de la température**

Les essais ont été effectués à différentes températures entre 30 et 90°C, en maintenant le temps à 2 h et la concentration de l'acide à 10M. Les résultats des rendements de dissolution Ga, Ge et In sont portés sur la figure 14.

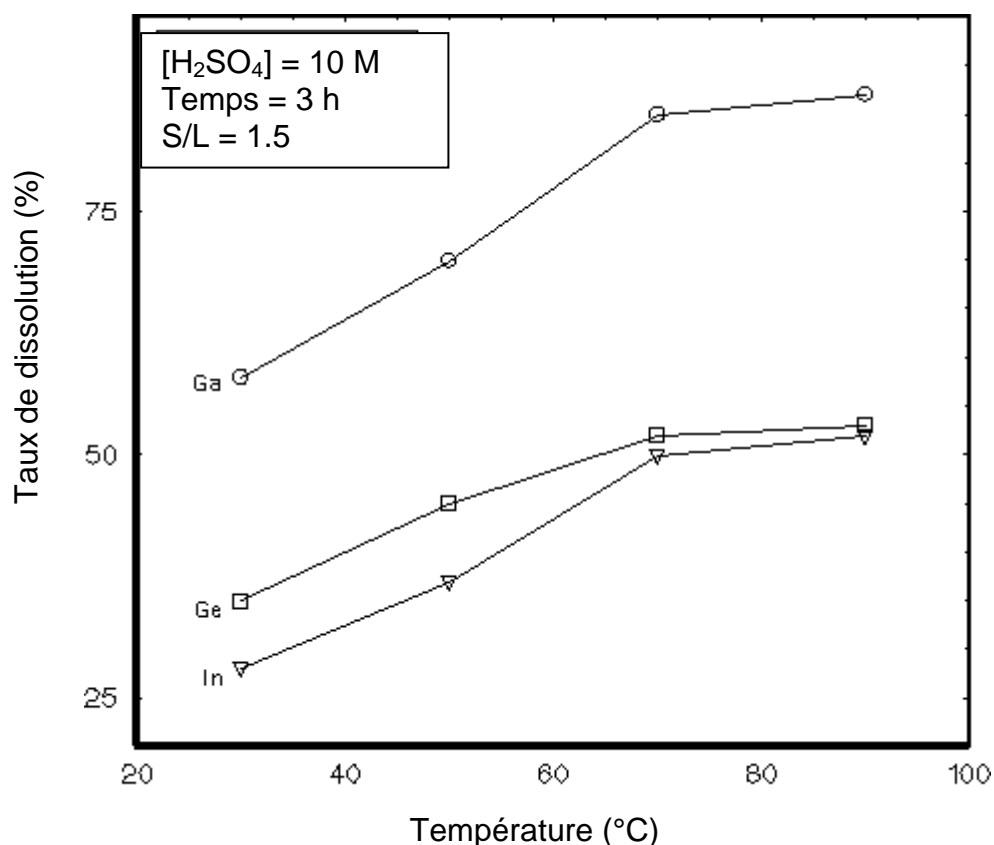


Figure 14 : Variation des rendements de Ga, Ge et In en fonction de la température ( $[H_2SO_4] = 10\text{ M}$  et solide/liquide = 1,50).

Nous remarquons que l'augmentation de température influe sur la mise en solution des éléments à récupérer. Les rendements d'extraction sont respectivement de 88, 54 et 53 % à 90°C.

### **c) Influence du temps de lixiviation**

Une série d'expériences a été effectuée en faisant varier le temps de lixiviation de 1 à 4h à différentes températures. Les résultats des expériences sont portés sur les figures 15 -18.

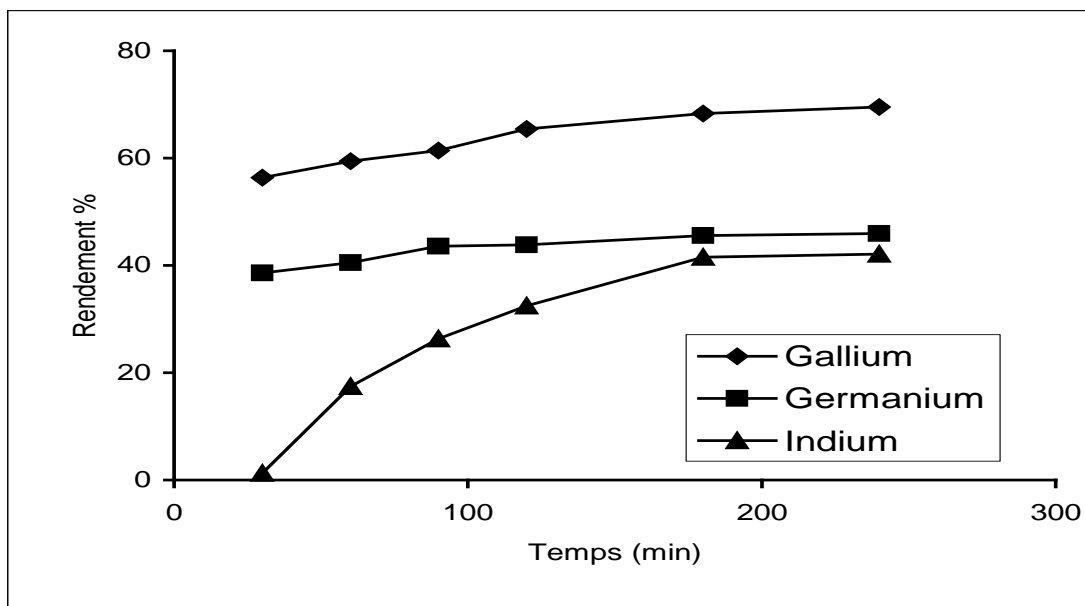


Figure 15 : Variation des rendements en Ga, Ge et en In en fonction du temps de lixiviation ( température = 30°C et rapport S/L = 1,5).

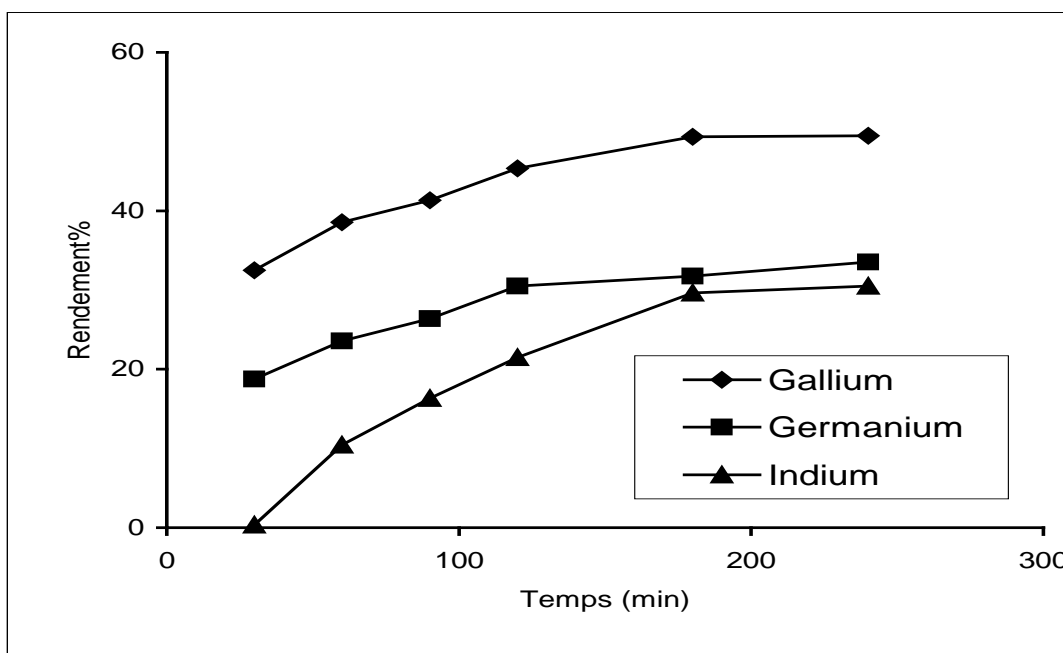


Figure 16 : Variation des rendements en Ga, Ge et en In en fonction du temps de lixiviation ( température = 50°C et rapport S/L = 1,5).

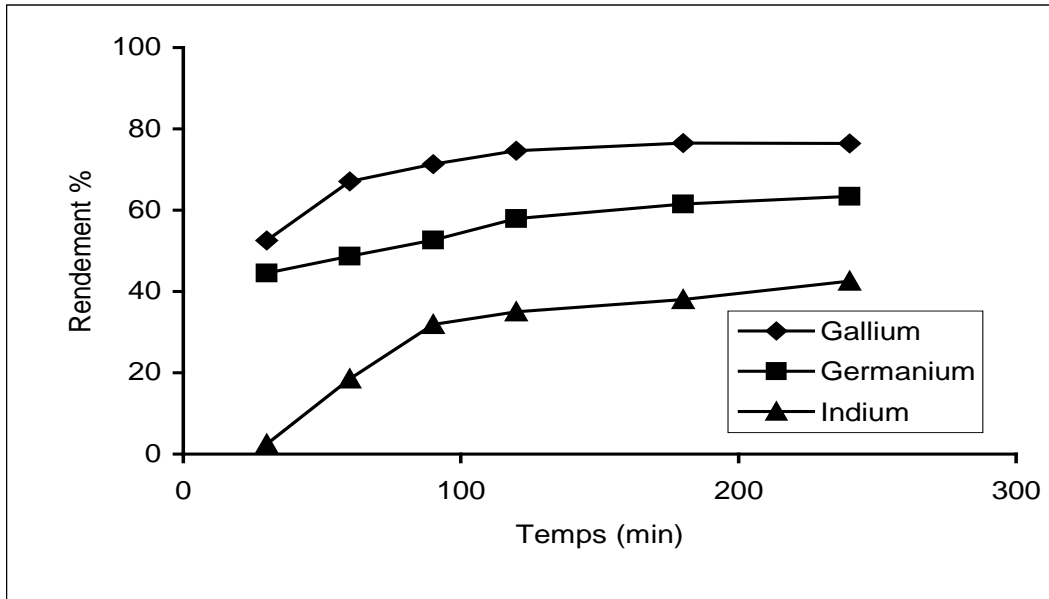


Figure 17 : Variation des rendements en Ga, Ge et en In en fonction du temps de lixiviation (température = 70°C et rapport S/L = 1,5).

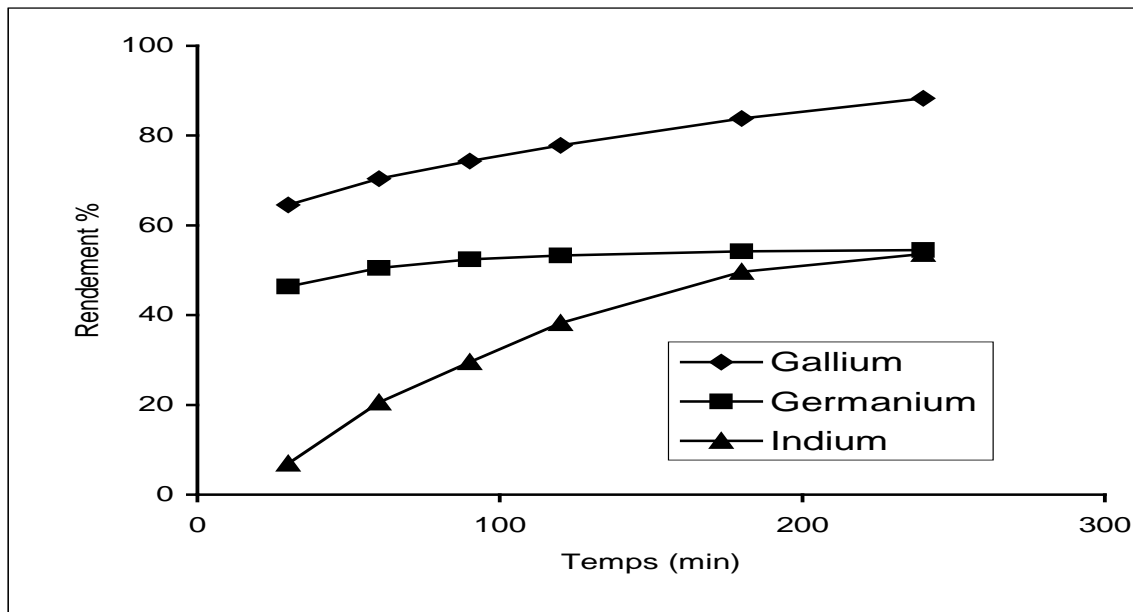


Figure 18 : Variation des rendements en Ga, Ge et In en fonction du temps de lixiviation (température = 90°C et rapport S/L = 1,5).

A partir des résultats obtenus des figures 15-18, nous remarquons que les rendements de récupération de Ga, Ge et In augmentent en fonction de l'augmentation de la concentration de l'acide et de la température. Cependant, le rendement de récupération de l'indium présente des fluctuations à 90°C, qui sont dues probablement à la compétition de divers complexes de certains éléments tels que le zinc et le fer [53].

### 2.2.8.3 Conclusion

L'application du procédé de grillage allant de 600 à 900°C sur les résidus de zinc de Ghazaouet permet la conversion des sulfures de gallium, de germanium et d'indium en oxydes et, par conséquent, il augmente leur concentration.

La valorisation des résidus de zinc de Ghazaouet nécessite d'abord une étude pour déterminer les paramètres suivants:

la nature de l'acide de lixiviation ;  
la température de lixiviation ;  
le temps de lixiviation.

Les conditions optimales de lixiviation trouvées sont : 90°C, 3h et 10 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> . Dans ces conditions, les rendements en gallium, en germanium et d'indium sont respectivement de 88, 54 et 53 %.

### 2.2.9 Etude cinétique de la dissolution des résidus

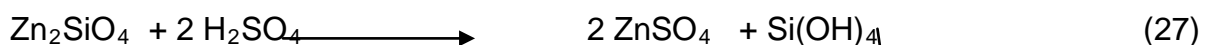
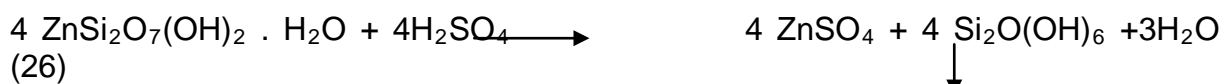
#### 2.2.9.1 Détermination des constantes cinétiques

Après avoir étudié l'influence des paramètres de lixiviation sur l'extraction de gallium, de germanium et d'indium des résidus de zinc, nous allons étudier les phénomènes pouvant définir la réaction de lixiviation ou la réaction de diffusion des ions Ga, Ge et In du solide vers le liquide en nous basant sur les travaux de E.A Abdel-Aal [54], qui s'est intéressé à la récupération du zinc des minerais oxydés par lixiviation avec l'acide sulfurique, en appliquant des modèles mathématiques (équations 29 & 30) développés à partir des tests de dissolution de silicate de zinc par l'acide sulfurique. Ces modèles mathématiques tiennent compte :

des variations de vitesse des réactions contrôlées par la réaction chimique à la surface des grains et/ou

des variations de vitesse des réactions contrôlées par diffusion des ions à travers un film liquide de faible épaisseur à la surface des grains.

Les principales réactions de dissolution du zinc par l'acide sulfurique étudiées par E.A Abdel-Aal [54] sont:



Les variations de vitesse de dissolution du zinc sont exprimées par :

$$K_{ct} = 1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}} \quad (29)$$

K<sub>C</sub> : constante de vitesse de la réaction de dissolution, x: taux de conversion

Les variations de vitesse de diffusion du zinc sont exprimées par :

$$K_p t = 1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{\frac{1}{3}} \quad (30)$$

$K_p$  : constante de vitesse de la réaction de diffusion

Ces modèles mathématiques représentés par les expressions (29) et (30) ont été adoptés pour étudier la mise en solution du gallium, du germanium et d'indium.

En reprenant les valeurs des figures 15-18, donnant la variation des rendements de récupération de gallium, de germanium et d'indium en fonction du temps, aux températures 30, 50, 70 et 90°C et en traçant l'expression (30) en fonction du temps (figures 19-22) nous pouvons déterminer les valeurs de  $K_c$  qui sont regroupées dans le tableau 9.

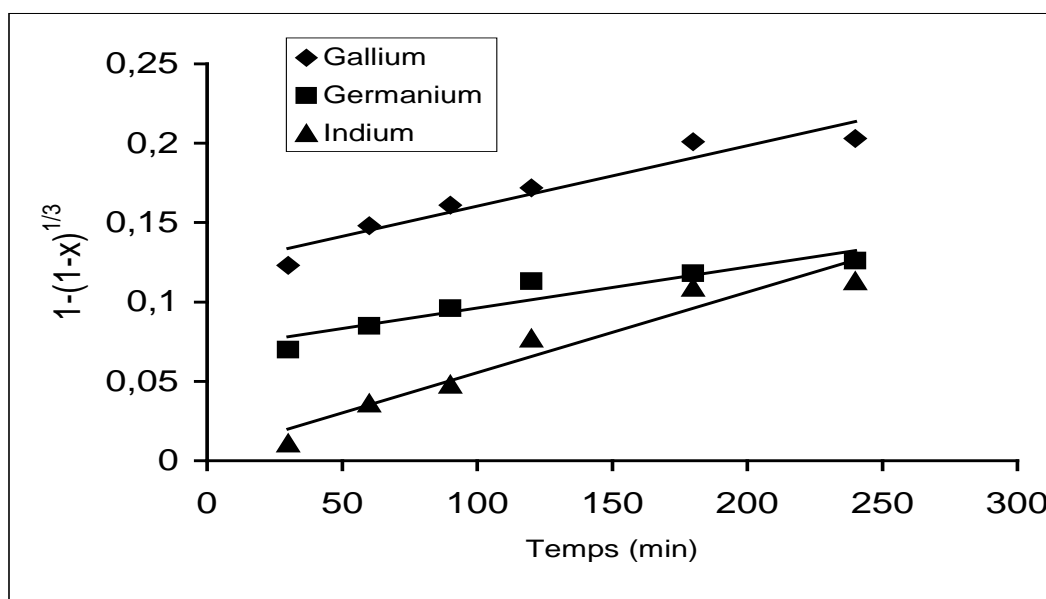


Figure 19 :  $1 - (1-x)^{\frac{1}{3}}$  en fonction du temps à  $T= 30^{\circ}\text{C}$ .

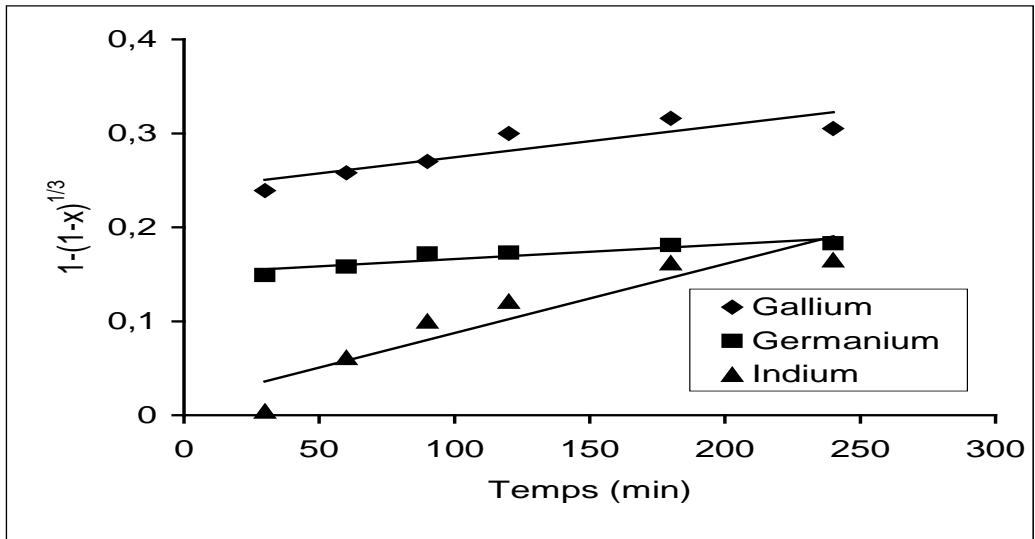


Figure 20:  $1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}}$  en fonction du temps à  $T= 50^{\circ}\text{C}$

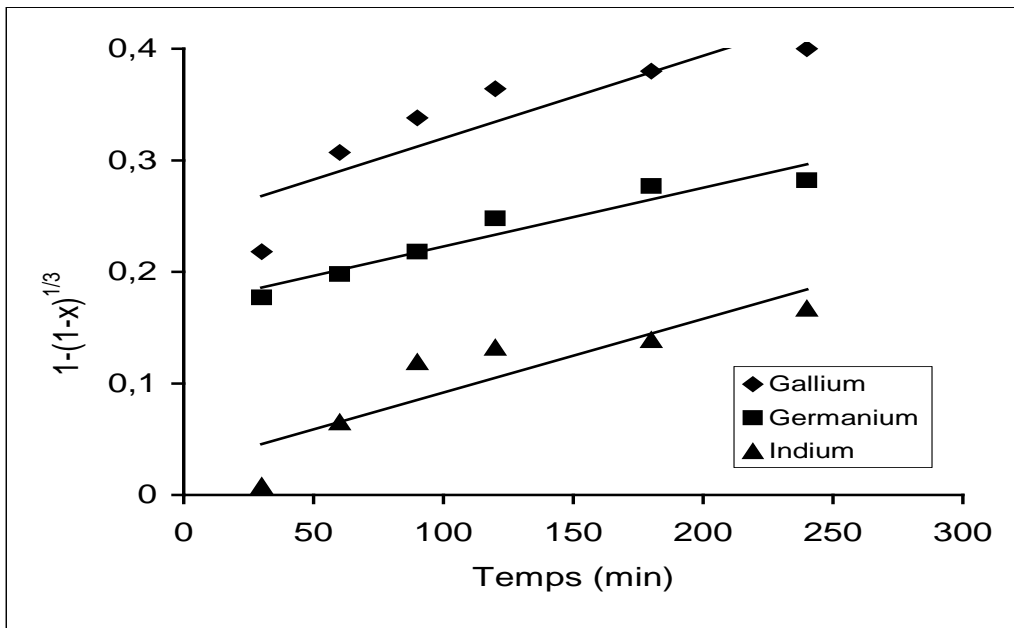


Figure 21 :  $1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}}$  en fonction du temps à  $T= 70^{\circ}\text{C}$

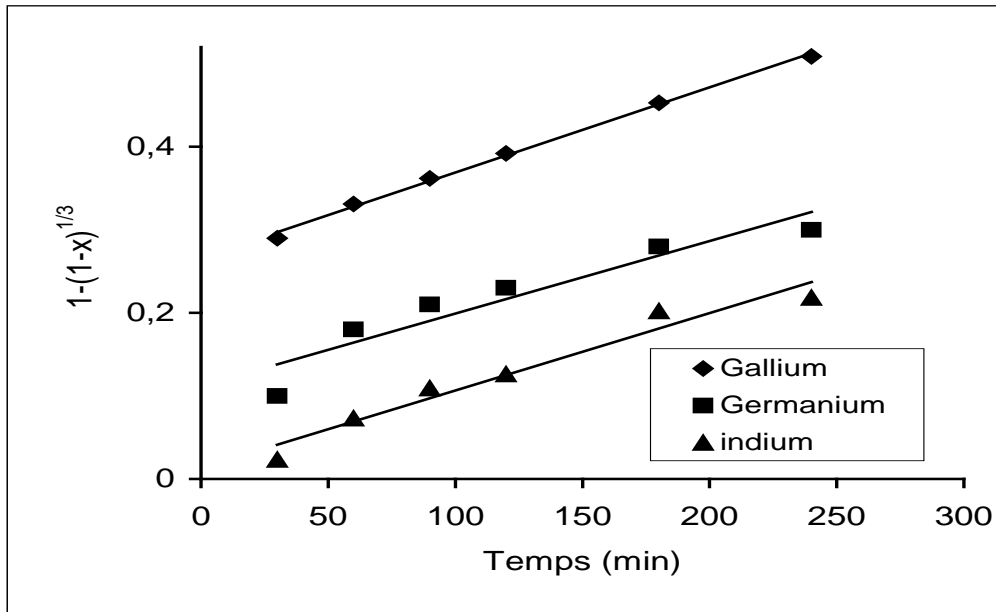


Figure 22 :  $1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}}$  en fonction du temps à T= 90°C

Tableau 9: Valeurs de  $K_C$  à différentes températures

Température	Métal considéré	Valeurs de $K_C(\text{min}^{-1})$
30	Gallium	$0,4 \cdot 10^{-3}$
50		$0,3 \cdot 10^{-3}$
70		$0,7 \cdot 10^{-3}$
90		$1 \cdot 10^{-3}$
30	Germanium	$0,3 \cdot 10^{-3}$
50		$0,2 \cdot 10^{-3}$
70		$0,5 \cdot 10^{-3}$
90		$0,9 \cdot 10^{-3}$
30	Indium	$0,5 \cdot 10^{-3}$
50		$0,7 \cdot 10^{-3}$
70		$0,7 \cdot 10^{-3}$
90		$0,9 \cdot 10^{-3}$

De la même manière, en traçant l'expression (30) en fonction du temps (figures 23 - 26) nous déterminons les valeurs de  $K_p$  qui sont regroupés dans le tableau 10.

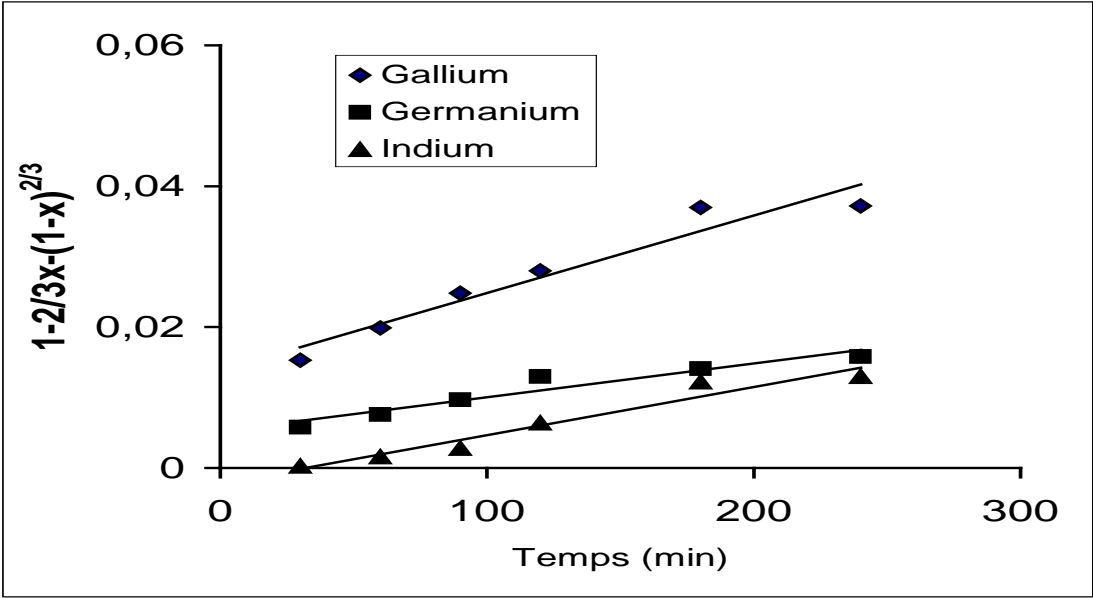


Figure 23:  $1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{\frac{2}{3}}$  en fonction du temps à T= 30°C

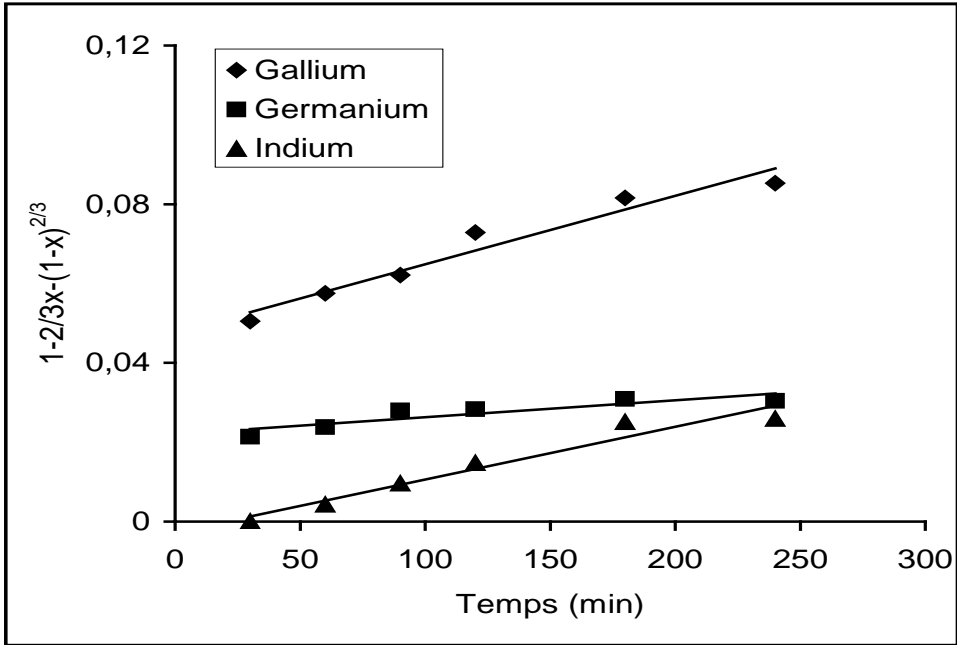


Figure 24:  $1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{\frac{2}{3}}$  en fonction du temps à T= 50°C

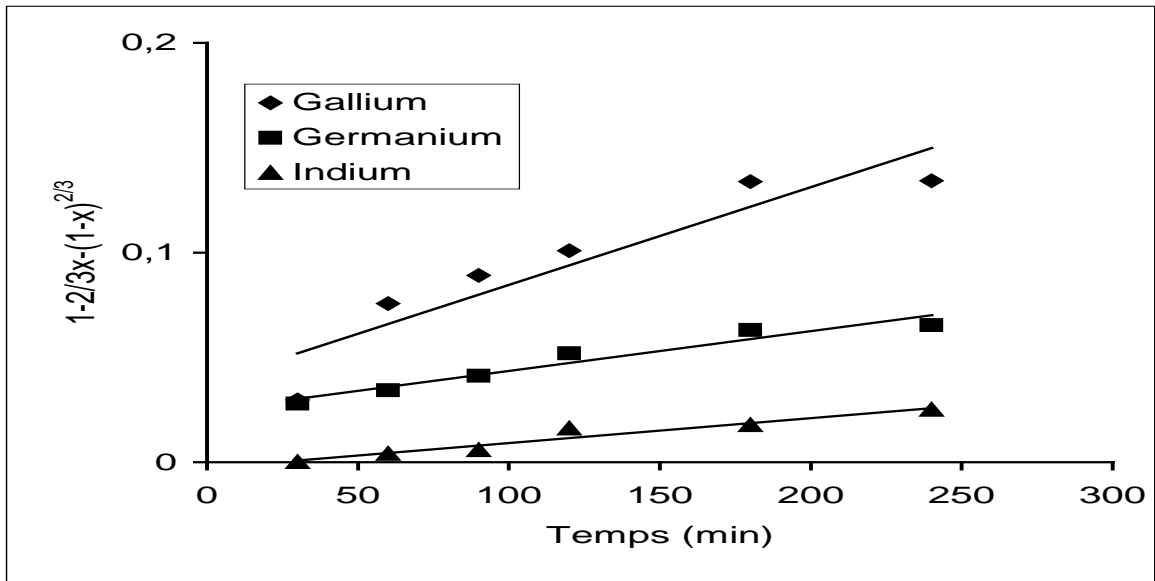


Figure 25:  $1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{\frac{2}{3}}$  en fonction du temps à T= 70°C

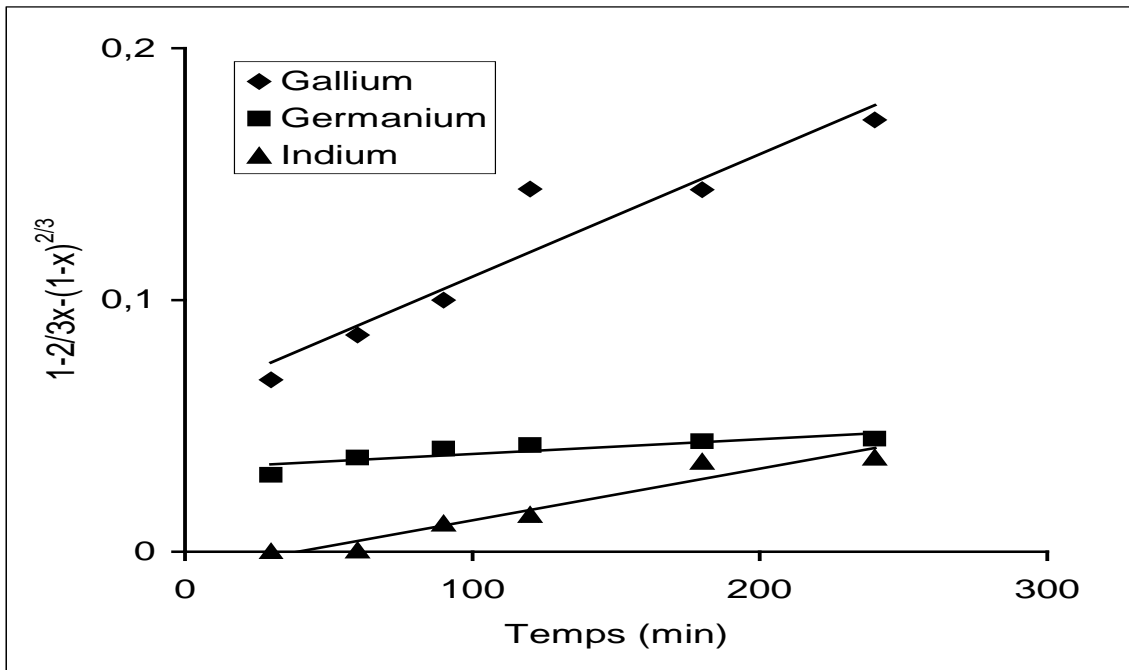


Figure 26:  $1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{\frac{2}{3}}$  en fonction du temps à T= 90°C

Tableau 10: Valeurs de  $K_p$  à différentes températures

Température	Métal considéré	Valeurs de $K_p$ ( $\text{min}^{-1}$ )
30 50 70 90	Gallium	$0,1 \cdot 10^{-3}$ $0,2 \cdot 10^{-3}$ $0,5 \cdot 10^{-3}$ $0,5 \cdot 10^{-3}$
30 50 70 90	Germanium	$0,05 \cdot 10^{-3}$ $0,04 \cdot 10^{-3}$ $0,2 \cdot 10^{-3}$ $0,06 \cdot 10^{-3}$
30 50 70 90	Indium	$0,07 \cdot 10^{-3}$ $0,1 \cdot 10^{-3}$ $0,1 \cdot 10^{-3}$ $0,2 \cdot 10^{-3}$

A partir des résultats des Tableaux 9 et 10, nous constatons d'une façon générale que les valeurs de  $K_p$  et  $K_c$  augmentent en fonction de la température et les valeurs de  $K_c$  sont importantes par rapport à celles de  $K_p$ , ceci permet de conclure que la réaction de diffusion des métaux prédomine celle de la réaction de dissolution.

### 2.2.9.2 Détermination de l'énergie d'activation

D'après Habaschi F.[55], les valeurs de l'énergie d'activation du process contrôlé par le phénomène de diffusion sont comprises entre 1 et 3 kcal/mol et pour le process contrôlé par la réaction chimique, les valeurs d'énergie d'activation sont supérieures à 10 Kcal/mol. Cette énergie d'activation est souvent exprimée par l'équation d'Arrhenius :

$$\log K_C = \frac{-\Delta E}{2,303RT} \quad (31)$$

Pour la détermination de l'énergie d'activation, on trace  $K_c$  en fonction de  $1/T$  pour chaque métal. Les résultats obtenus sont illustrés par les figures 27-29.

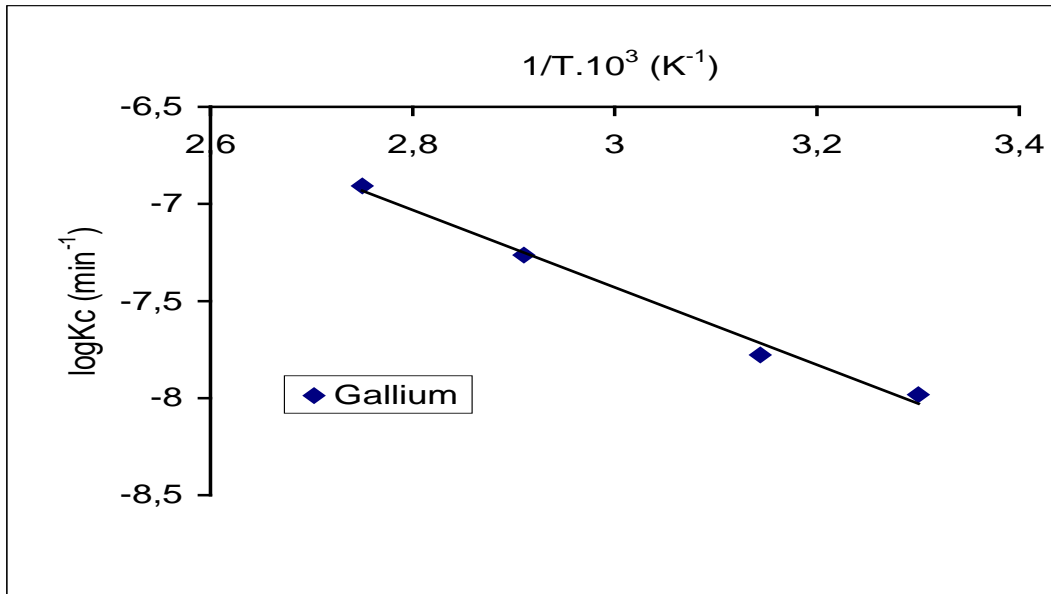


Figure 27: Détermination de l'énergie d'activation de la mise en solution de gallium

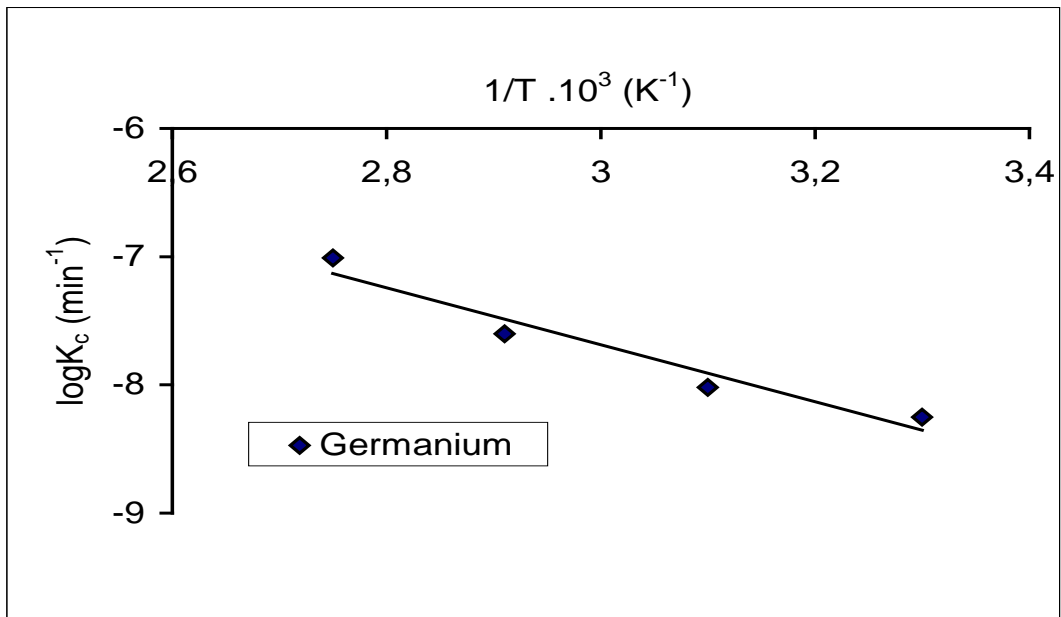


Figure 28: Détermination de l'énergie d'activation de la mise en solution de germanium.

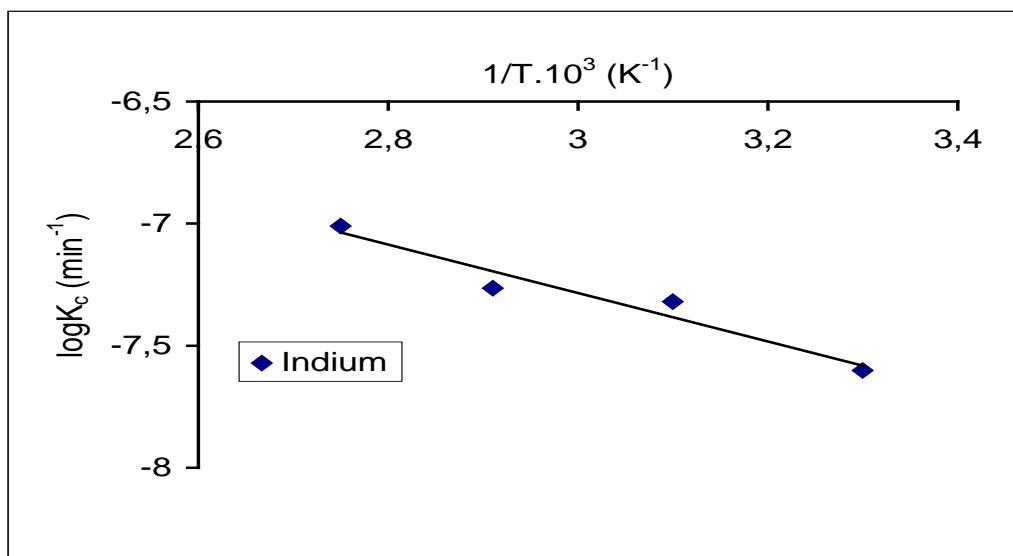


Figure 29: Détermination de l'énergie d'activation de la mise en solution d'indium

## Conclusion

Les valeurs d'énergie d'activation du gallium, du germanium et de l'indium qui sont respectivement: 0,83, 0,97 et 0,42 Kcal/mol montrent que le processus de dissolution est contrôlé par le phénomène de diffusion selon l'hypothèse de Habaschi. Ces valeurs d'énergies d'activation ont été comparées à celles de V.N. Kryunkova [56] et de E.A Abdel-Aal [57] concernant la lixiviation des minerais de zinc oxydés et la lixiviation des sulfures de germanium (3,20 Kcal/mol et 2,97 Kcal/mol).

## 2.3 Elimination du zinc par le procédé d'adsorption

Les quantités importantes de zinc dans les résidus gênent considérablement la récupération de gallium, de germanium et d'indium des résidus. Ce qui nous a conduits à rechercher des procédés de traitement les moins coûteux et les plus réalisables. Notre choix a été porté sur le procédé d'adsorption par les argiles bentonitiques algériennes [58].

### 2.3.1 Caractérisation de la bentonite Algérienne

La bentonite utilisée provient d'un gisement de Maghnia (Ouest de l'Algérie), appelée « bentonite de charge ». Sa composition chimique, sa distribution granulométrique et sa densité sont donnés au tableau 11.

Tableau 11: Composition chimique, distribution granulométrique et densité de la bentonite utilisée dans l'élimination du zinc.

Composition chimique	Fraction massique	Masses volumiques (g/cm <sup>3</sup> )

Elément	Concentration	Taille des particules	Fraction massique	$m_{ap}$	$m_{sol}$
-	%	(mm)	%	(g.cm <sup>-3</sup> )	(g.cm <sup>-3</sup> )
SiO <sub>2</sub>	65,20	0,200-0,165	5,75	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,25	0,165-0,125	5,23	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,10	0,125-0,100	9,80	1,04	2,34
MgO	3,10	0,100-0,063	29,99	1,02	2,24
CaO	1,20	0,063-0,040	37,26	0,93	2,20
Na <sub>2</sub> O	2,15	0,040-0,032	7,32	0,88	2,19
TiO <sub>2</sub>	0,20	<0.032	2,00	-	-
K <sub>2</sub> O	0,60	-	-	-	-
PAF	8,20	-	-	-	-

$m_{ap}$  = masse volumique apparente et  $m_{sol}$  = masse volumique du solide.

### 2.3.1.1 Analyse structurale de la bentonite

#### a) Analyse par DRX

Le diffractogramme (figure 30), de l'analyse de la bentonite par DRX ( Diffractomètre de poudres automatique PW 1700) montre que la bentonite est constituée par un minéral argileux prédominant qui est la montmorillonite [59]. Elle est caractérisée par des pics de fortes intensités, situés aux environs de  $\theta = 5,78^\circ$  avec  $d_{hkl} = 15,3 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 17,27^\circ$  avec  $d_{hkl} = 5,13 \text{ \AA}$  et  $\theta = 19,9^\circ$  avec  $d_{hkl} = 4,46 \text{ \AA}$  et de faibles pics  $\theta = 25,9^\circ$  avec  $d_{hkl} = 3,33 \text{ \AA}$  et  $\theta = 49,2^\circ$  avec  $d_{hkl} = 1,81 \text{ \AA}$ , caractérisant la présence de quantités faibles du quartz [60, 61].

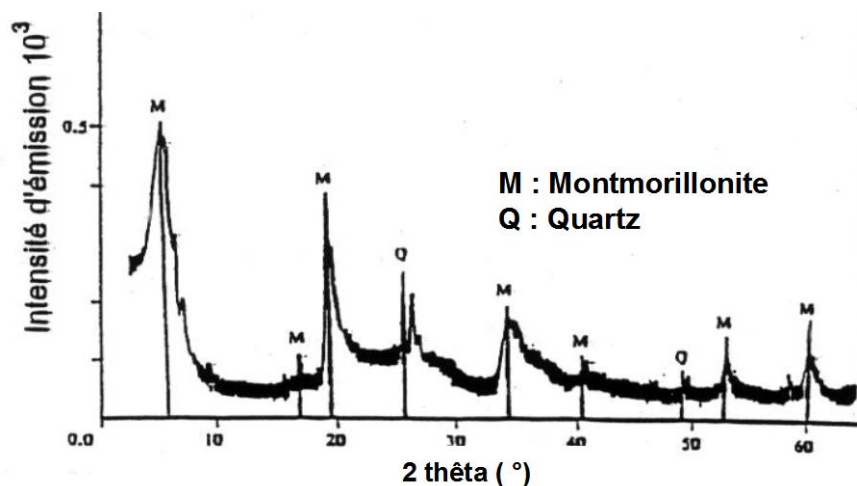


Figure 30: Diagramme de DRX de la bentonite

#### b) Analyse par IR

L'analyse de la bentonite par infrarouge a été entreprise dans le but, d'une part, de compléter l'analyse par diffraction X et, d'autre part, fournir des renseignements sur les substitutions susceptibles d'exister dans l'échantillon.

Le spectre d'analyse, (figure 31), montre la présence de bandes d'adsorption propres à cette bentonite et des bandes caractérisant les impuretés.

### Bandes caractérisant la phase argileuse [60]

Les formules structurales des argiles bentonitiques font apparaître des liaisons de types Si-O, Si-O-M (M: Al, Mg ou Fe), Si-OH ainsi qu'un nombre important de groupements OH pouvant s'entourer de molécules d'eau.

### Groupement OH

Les vibrations dues aux hydroxydes se définissent entre  $2800-3500\text{ cm}^{-1}$ . Le spectre de la figure 31 présente deux pics à  $2947$  et  $3461\text{ cm}^{-1}$  qui représentent les vibrations des anions OH de constitution de la bentonite et OH de l'eau adsorbée.

### Les montmorillonites

Les montmorillonites se caractérisent par un massif représentant un épaulement entre  $3636$  et  $3745\text{ cm}^{-1}$ . Dans notre cas, la montmorillonite apparaît à  $3632\text{ cm}^{-1}$ .

### Liaisons Si-O

La bande d'absorption qui se situe à  $1100\text{ cm}^{-1}$  caractérise la présence des silicates.

### Groupement Si-O-M

Le spectre de la même figure montre la présence d'un pic à  $1046\text{ cm}^{-1}$  caractérisant la présence du magnésium en sites octaédriques.

### Bandes caractérisant les impuretés cristallines [61]

L'analyse par infrarouge a montré la présence de la bande d'absorption entre  $690$  et  $1300\text{ cm}^{-1}$  caractérisant le quartz. L'équipement qu'on a utilisé est un FTIR, Paragon, Perkin-Elmer avec une révolution =  $4\text{ cm}^{-1}$ .

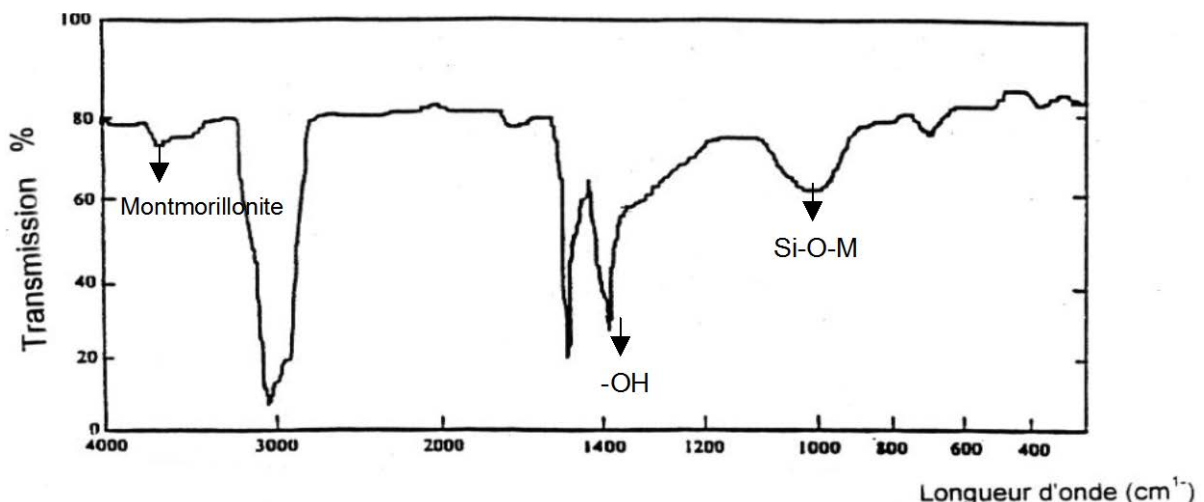


Figure 31: Analyse de la bentonite par Infrarouge

### **c) Surface spécifique de la bentonite**

La détermination de la surface spécifique d'un échantillon représentatif de la bentonite a été réalisée par la méthode de BET (Brunauer, Emet et Teller).

Le principe de cette méthode est basé sur la propriété des solides à adsorber les molécules de gaz à leur surface. Il s'agit d'une courbe à isotherme donnant la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression à une température donnée qui est généralement inférieure ou égale à la température normale d'ébullition du gaz que l'on fait adsorber.

A partir de l'allure de cette isotherme, nous pouvons calculer le nombre de molécules gazeuses qui peuvent constituer une couche monomoléculaire complète à la surface du solide en question. L'équation d'exploitation est exprimée par :

$$S = \frac{Ah}{m} = \frac{B}{\rho_b} \quad (32)$$

Avec :

S: Surface spécifique de la bentonite

A, B : Constantes ( lues sur l'appareil )

h: Différence de pression (lue sur l'appareil)

m: Masse de la prise d'essai de l'échantillon ( 2 à 4 g ).

$\rho_b$  : masse volumique de l'échantillon ( $\text{g/cm}^3$ )

La surface spécifique de la bentonite est égale à 38  $\text{m}^2/\text{g}$ .

### 2.3.2 Etude cinétique de l'adsorption du zinc

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre dans les conditions optimales d'un adsorbant dans une opération industrielle. Les influences des paramètres cités ci-après sont considérées dans l'étude cinétique du zinc, à savoir : La température, la vitesse d'agitation et la classe granulométrique.

#### a) Influence de la température

Des solutions de zinc de 300 g/L , correspondant à la concentration de Zn contenue dans les résidus, ont été préparées à partir des sels de  $ZnCl_2$ . Les températures considérées varient entre 20 et 80°C et les quantités de bentonite varient entre 1 à 10 g. Les résultats obtenus sont illustrés par la figure 32.

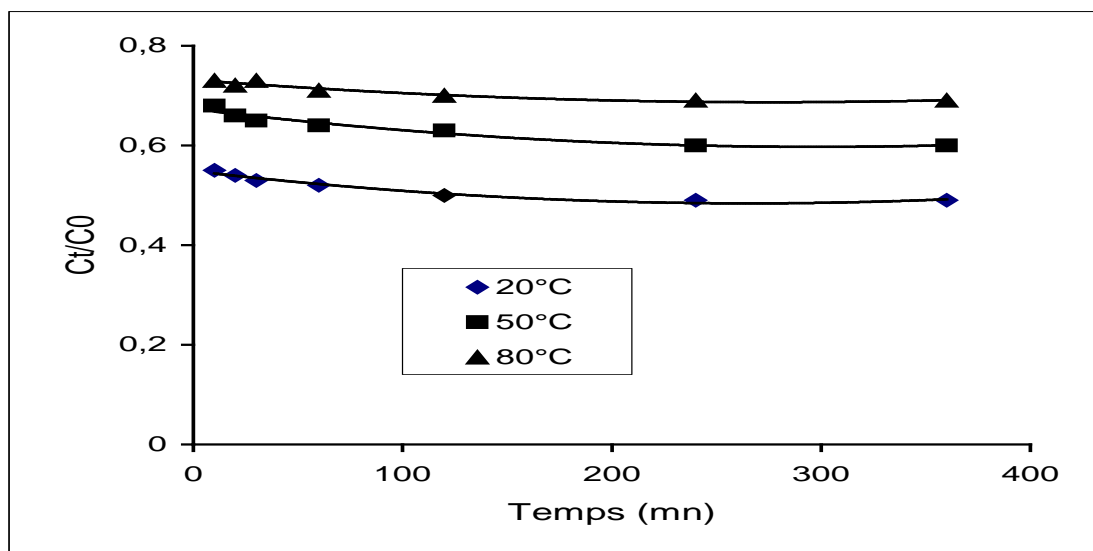


Figure 32 : Influence de la température sur l'adsorption du zinc  
(  $C_t$  : concentration du zinc à l'instant t et  $C_0$  : concentration initiale du zinc )

Ces résultats montrent que l'équilibre est atteint au bout de 240 mn et le rapport  $C_t / C_0$  augmente avec l'augmentation de la température, ce qui montre que la quantité de zinc fixée diminue.

#### b) Influence de la vitesse d'agitation ( agitation magnétique)

L'agitation joue un rôle important dans l'homogénéisation de la solution afin d'améliorer le transfert de matière. Les valeurs de la vitesse d'agitation utilisées sont 200, 300 et 500 tours/ min. La figure 33 montre que la quantité de Zn adsorbée à  $V = 200$  tours/ mn est importante par rapport à celle obtenue à  $V = 500$  tours/ min. Ceci est dû à l'influence du phénomène d'abrasion des particules de bentonite [62, 63].

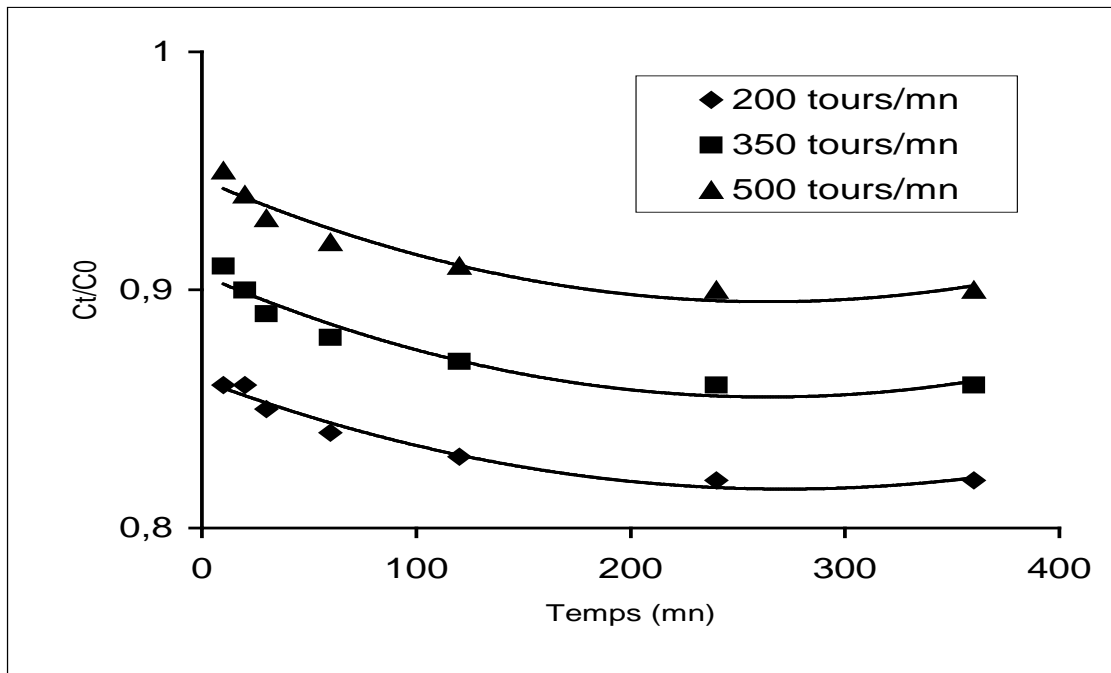


Figure 33: Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du zinc

### c) Influence de la granulométrie

Pour étudier l'influence de la granulométrie, trois classes granulométriques ont été utilisées. Il s'agit des classes : (0,200- 0,165 mm), (0,100- 0,063 mm ) et ( 0.040- 0.032 mm ). La figure 34 montre que l'augmentation du taux d'adsorption du zinc est inversement proportionnelle à l'augmentation de la classe granulométrique; ceci est dû au fait que de grandes surfaces d'échanges correspondent aux faibles granulométries.

Les paramètres choisis et cités ci-après ont été appliqués aux solutions de lixiviation de zinc qui ont montré que le rendement d'élimination du zinc est de 75 %. Ce rendement est jugé acceptable vu la complexité du milieu réactionnel.

la température = 60°C  
 la vitesse d'agitation = 200 Trs/min  
 le rapport solide/liquide = 1/4  
 granulométrie = (0,100-0,063 mm )

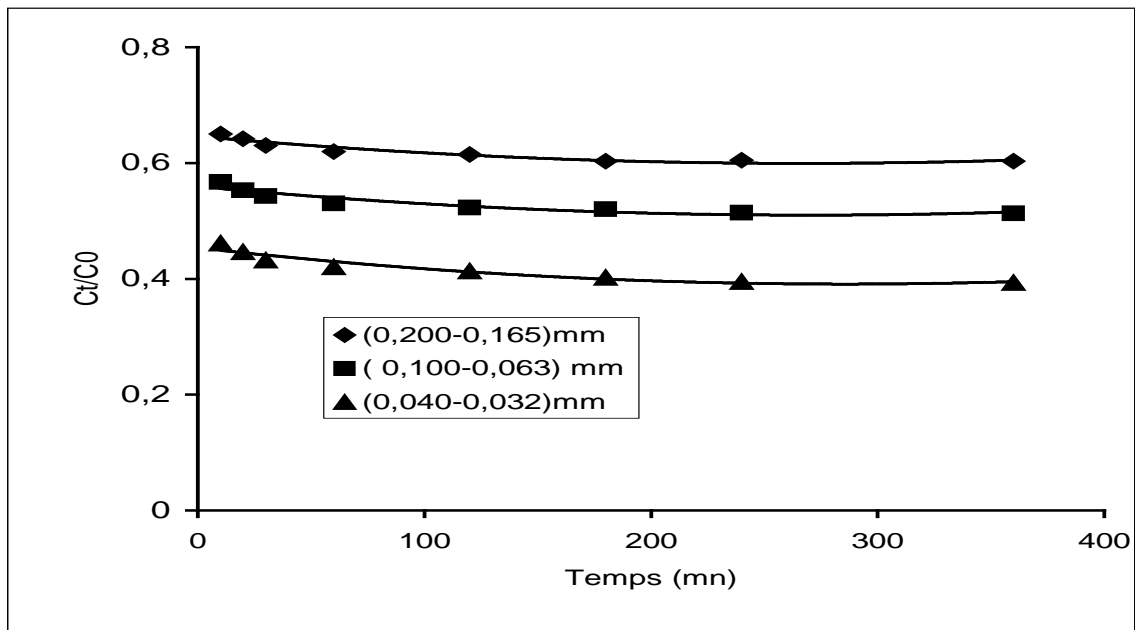


Figure 34: Influence de la classe granulométrique sur l'adsorption du zinc

### 2.3.3 Applications des modèles de Freundlich et Langmuir

Les isothermes d'équilibre présentent une importance capitale dans la détermination de la capacité de l'adsorbant et la définition de la nature du phénomène de l'adsorption ( conditions expérimentales:  $T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{Zn}] = 100 \text{ mg/l}$ , classe granulométrique  $= (0,040-0,032 \text{ mm})$ ).

#### 2.3.3.1 Modèle de Freundlich [64]

Il est exprimé par la relation suivante :

$$q_e = \frac{X}{m} = K_f C_e^{1/n} \quad (33)$$

avec :  $\frac{X}{m}$  est la quantité du soluté adsorbé (mg/g),  $C_e$  : Concentration du soluté à l'équilibre ( mg/L ),  $K_f$  et  $n$  constantes de Freundlich,  $m$ : masse de la bentonite en g et  $q_e$  : capacité d'adsorption de la bentonite à l'équilibre ( mg/g).

La forme linéaire de cette expression est la suivante:

$$\log \frac{X}{m} = \frac{1}{n} \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (34)$$

#### 2.3.3.2 Modèle de Langmuir [65]

Il est exprimé par la relation suivante:

$$q_e = \frac{X}{m} = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (35)$$

La forme linéaire de cette expression est la suivante:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (36)$$

Les différentes isothermes d'équilibres expérimentales, déterminées : 20, 40 et 80°C, sont représentées par les figures 35-37.

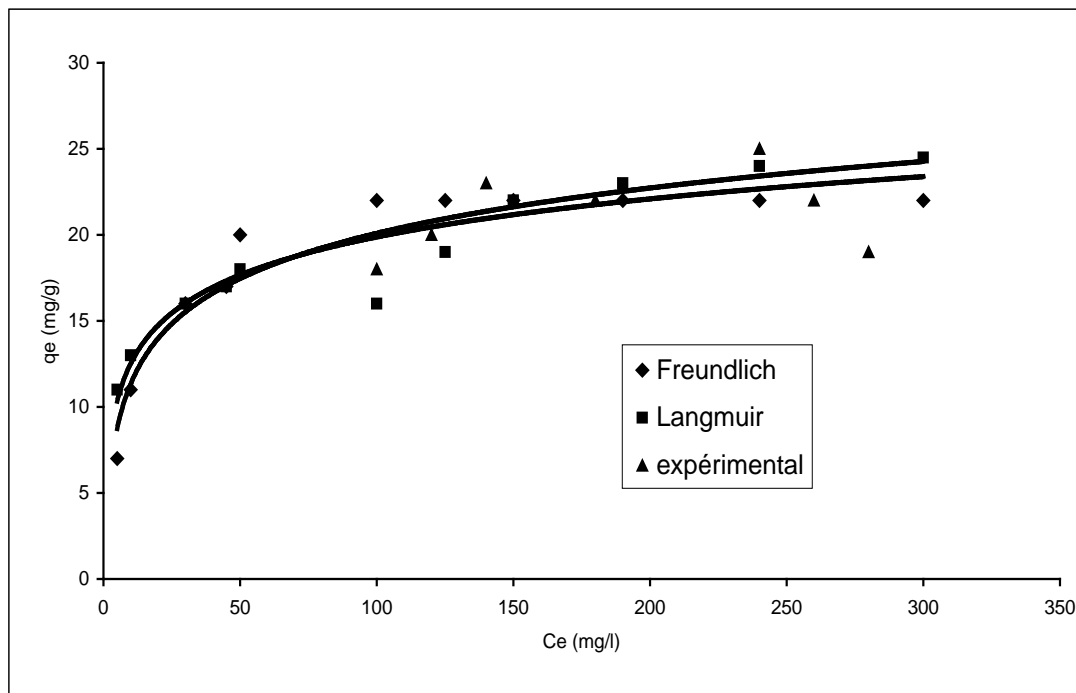


Figure 35: Application du modèle de Langmuir, de Freundlich et représentation des points expérimentaux de fixation du zinc sur bentonite ( conditions expérimentales : T= 20°C, [Zn] = 100 mg/l et classe granulométrique= (0,040-0,032 mm)).

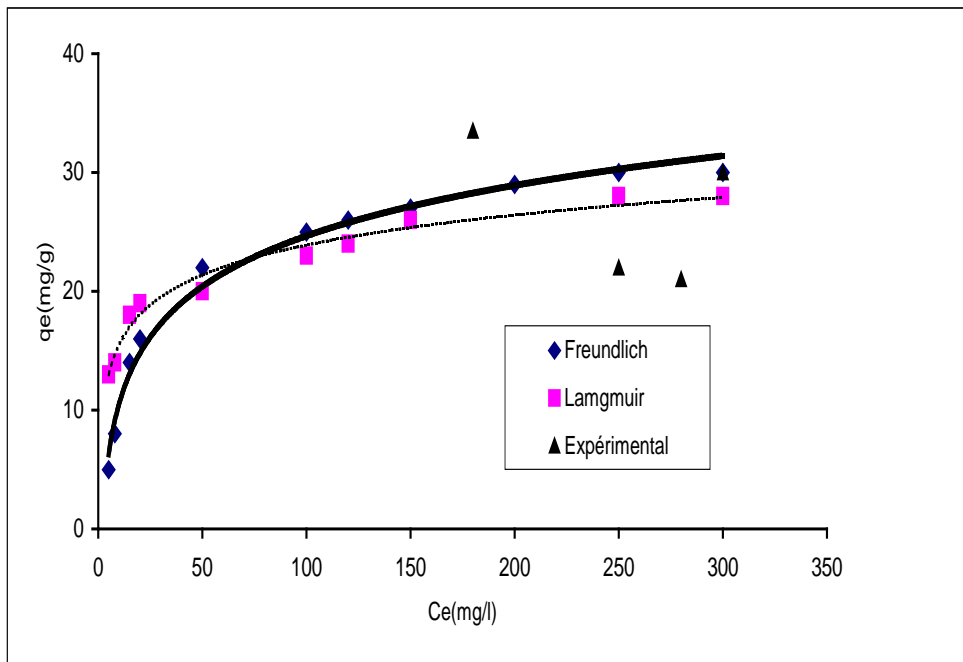


Figure 36: Application du modèle de Langmuir, de Freundlich et représentation des points expérimentaux de fixation du zinc sur bentonite. (conditions expérimentales :  $T = 40^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{Zn}] = 100 \text{ mg/l}$  et classe granulométrique  $= (0,040-0,032 \text{ mm})$ ).

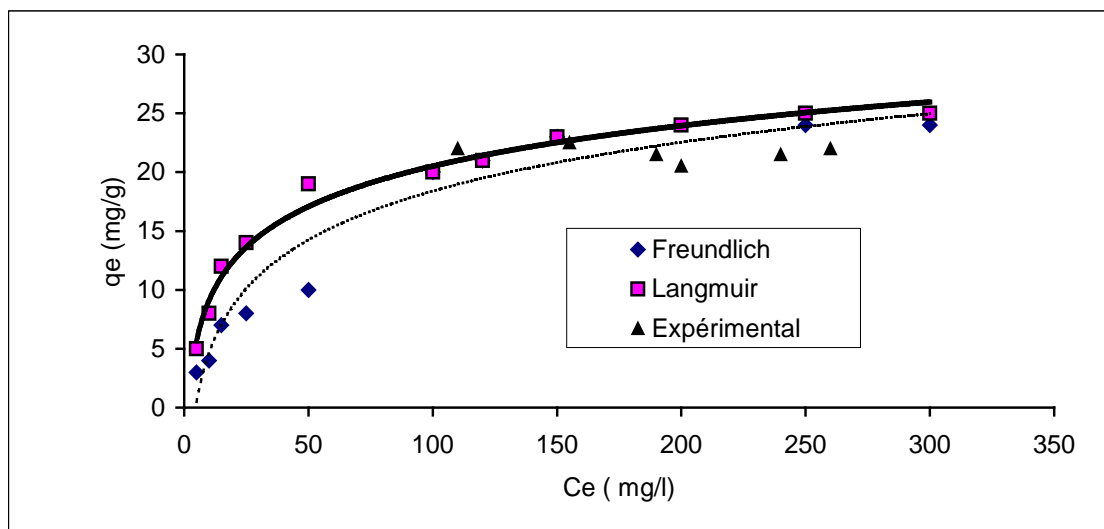


Figure 37: Application du modèle de Langmuir, de Freundlich et représentation des points expérimentaux de fixation du zinc. ( conditions expérimentales  $T = 80^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{Zn}] = 100 \text{ mg/l}$  et classe granulométrique  $= (0,040-0,032 \text{ mm})$ ).

Il apparaît que les isothermes d'adsorption des figures 35-37 présentent un palier; ceci nous montre que les conditions expérimentales utilisées ne conduisent pas la formation d'une monocouche couvrant la surface normale de bentonite; c'est-à-dire, la saturation de la surface n'a pas été atteinte, selon la classification de Giles et coll [66]. Le modèle qui vérifie nos résultats est celui de Langmuir.

L'application des formes linéaires de Freundlich et de Langmuir ( équations (34) et (36) ) à différentes températures ( figures 38 et 39 ) nous permettent de terminer les constantes  $Q_0$  ( capacité maximale de la monocouche),  $K_f$  et  $n$  qui sont calculées par la méthode des moindres carrés et vérifiés graphiquement ( tableau 12).

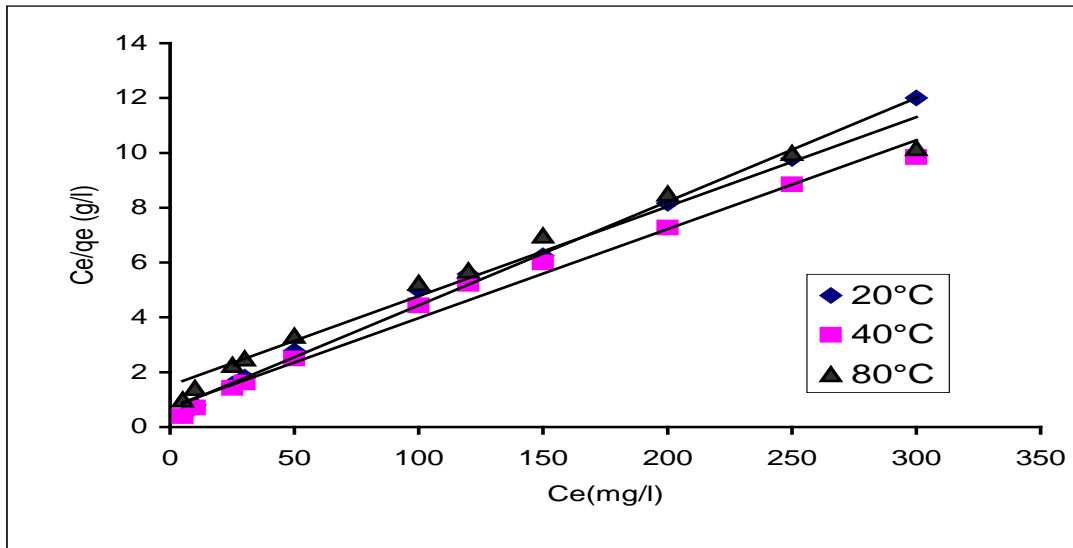


Figure 38: Représentation des Isothermes d'équilibre de Langmuir à 20, 40 et 80°C.

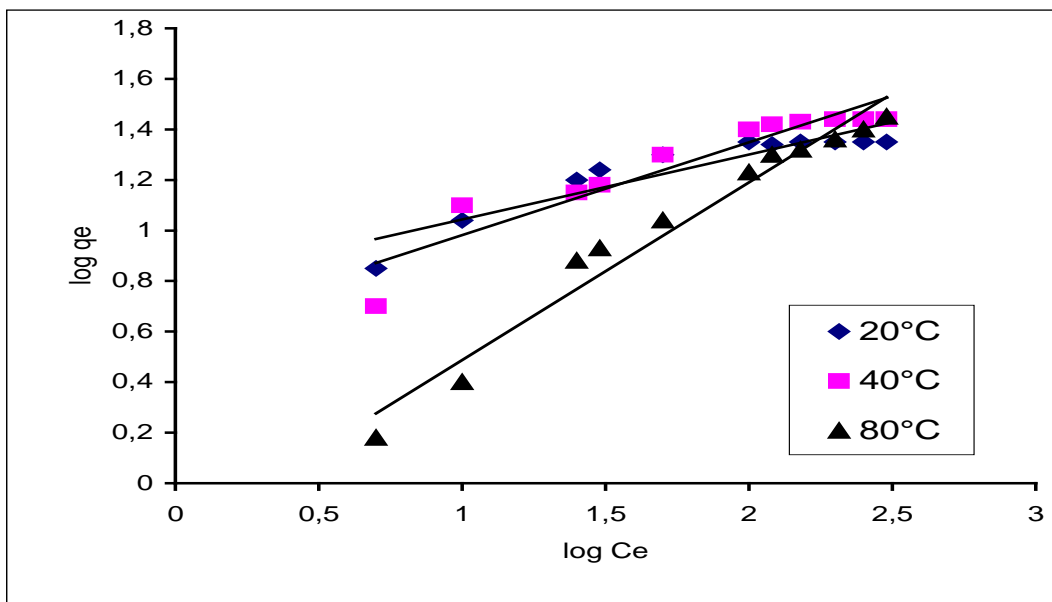


Figure 39: Représentation des Isothermes d'équilibre de Freundlich à 20, 40 et 80°C.

Tableau 12: Constantes de Langmuir et Freundlich à différentes températures.

Langmuir			Freundlich	
T (°C)	Q <sub>0</sub> (10 <sup>3</sup> x g/g)	b L/mg	K <sub>f</sub> (L/g)	1/n -
20	52,91	0,01	8,44	0,20
40	33,11	0,01	3,78	0,36
80	25,77	0,08	2,28	0,48

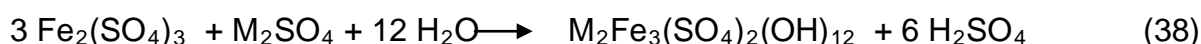
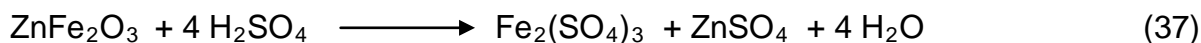
## Conclusion

A partir des résultats de l'application des modèles de Langmuir et de Freundlich, nous constatons que les meilleures valeurs de Q<sub>0</sub> ( 52,91x 10<sup>3</sup> g/g de bentonite) sont obtenues à basses températures, ce qui a permis de définir le phénomène qui régit l'adsorption du zinc par la bentonite par physisorption (Q<sub>0</sub> diminue avec l'augmentation de la température). Les valeurs de k<sub>f</sub> décroissent en augmentant la température ce qui confirme la nature du phénomène d'adsorption. L'application du procédé d'adsorption à la solution de lixiviation de zinc a permis de précipiter 70 % du zinc contenu dans la solution.

## 2.4 Elimination du fer par le procédé à la jarosite

### 2.4.1 Procédé à la jarosite

C'est un procédé qui consiste en la précipitation du fer par des réactifs chimiques. Il a été utilisé par plusieurs compagnies étrangères entre autres « Electrolytic zinc company of Australia » ou « Zinkkom pani » [67, 68]. La conversion des ferrites de zinc en jarosite se déroule en deux grandes étapes qui se résument aux réactions suivantes :



avec : M = K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>.

Les avantages du procédé sont :

la précipitation à une température inférieure à 100°C et une pression égale à 1 atm, séparation des deux phases se fait par une simple filtration.

## 2.4.2 Procédure de préparation de la jarosite

Les tests de précipitation de fer sous forme de jarosite ont été effectués à partir des solutions de  $\text{FeSO}_4$ . Les agents précipitants utilisés sont :  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Les solutions de  $\text{FeSO}_4$  et les agents de précipitation sont introduits, sous une agitation à 300 tours/ mn, dans un bêcher de 150 ml. La température du système est maintenue à 70°C au moyen d'un bain marie. Les conditions de précipitation de fer sont :

le pH du mélange réactionnel = 1,5 [ 69].

l'excès de l'acide neutralisé par  $\text{LiCO}_3$

la concentration en fer = 1,0 g/L

la concentration en sels alcalins et le temps d'agitation sont variables selon le domaine expérimental (tableau 13).

Tableau 13: Domaine expérimental de précipitation de fer.

Paramètres	Valeurs minimales	Valeurs maximales
Temps d'agitation ( mn )	120	300
Masse de $\text{K}_2\text{SO}_4$ (g)	0,26	1,03
Masse de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (g)	0,20	0,80
Masse de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (g)	0,19	0,78

Les masses des différents sels ont été déterminées à partir de la réaction (38), en tenant compte de la stœchiométrie de cette réaction.

Après précipitation du fer et séparation des deux phases, la concentration résiduelle en fer est déterminée par complexométrie (EDTA) [70].

### 2.4.2.1 Précipitation du fer par différents sels

#### a) par $\text{K}_2\text{SO}_4$

La variation de la masse de fer précipité sous forme de jarosite en fonction de celle de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  est illustrée par la figure 40.

Nous remarquons que lorsque la masse de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  varie de 0,25 à 1,03 g, la masse de fer précipitée augmente de 0,51 à 0,63 g, soit un taux d'élimination de 63 % à  $t = 120$  min. La même variation de masse de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  conduit à 78 % d'élimination du fer à  $t = 300$  min.

#### b) par $\text{Na}_2\text{SO}_4$

La variation de la masse du fer précipité sous forme de jarosite en fonction de celle de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est illustrée par la figure 41.

Nous remarquons que lorsque la masse du sel  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  varie de 0,20 à 0,80 g, la masse de fer précipitée augmente de 0,045 à 0,20 g, soit un taux d'élimination de 20% à  $t = 120$  min. La même variation de masse de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  conduit à 45 % d'élimination du fer à  $t = 300$  min.

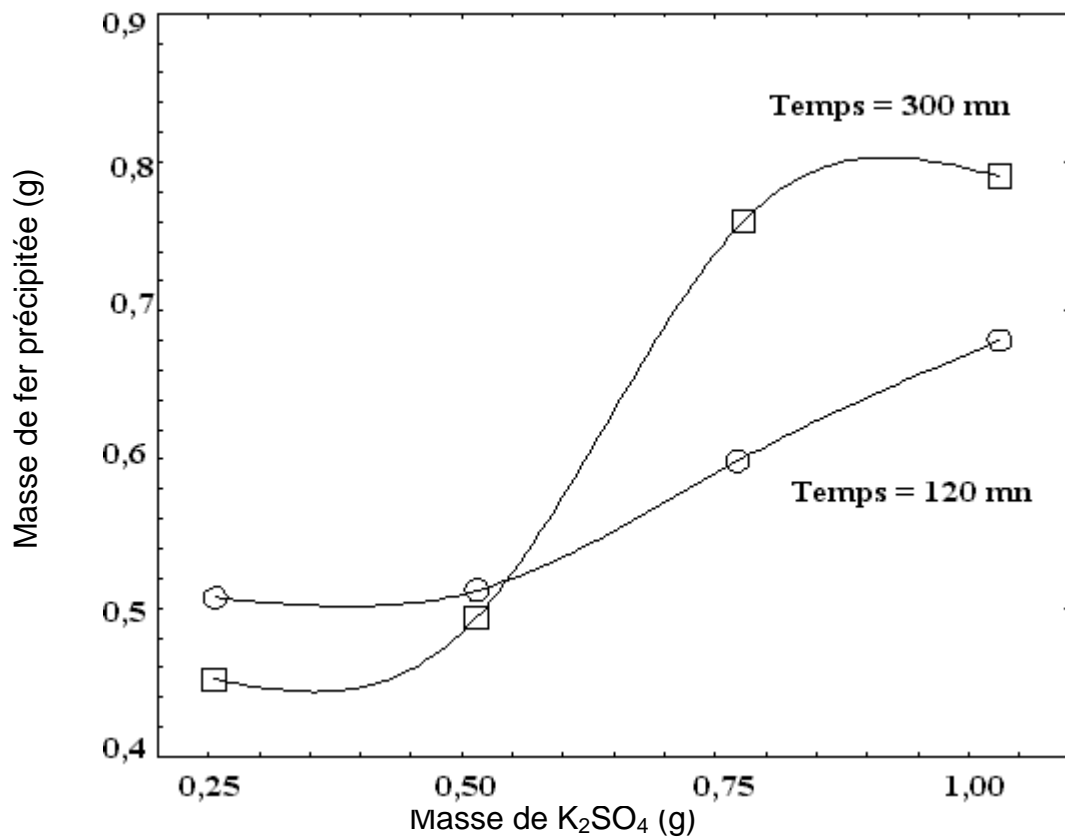


Figure 40 : Influence de la masse de  $K_2SO_4$  sur la précipitation du Fer

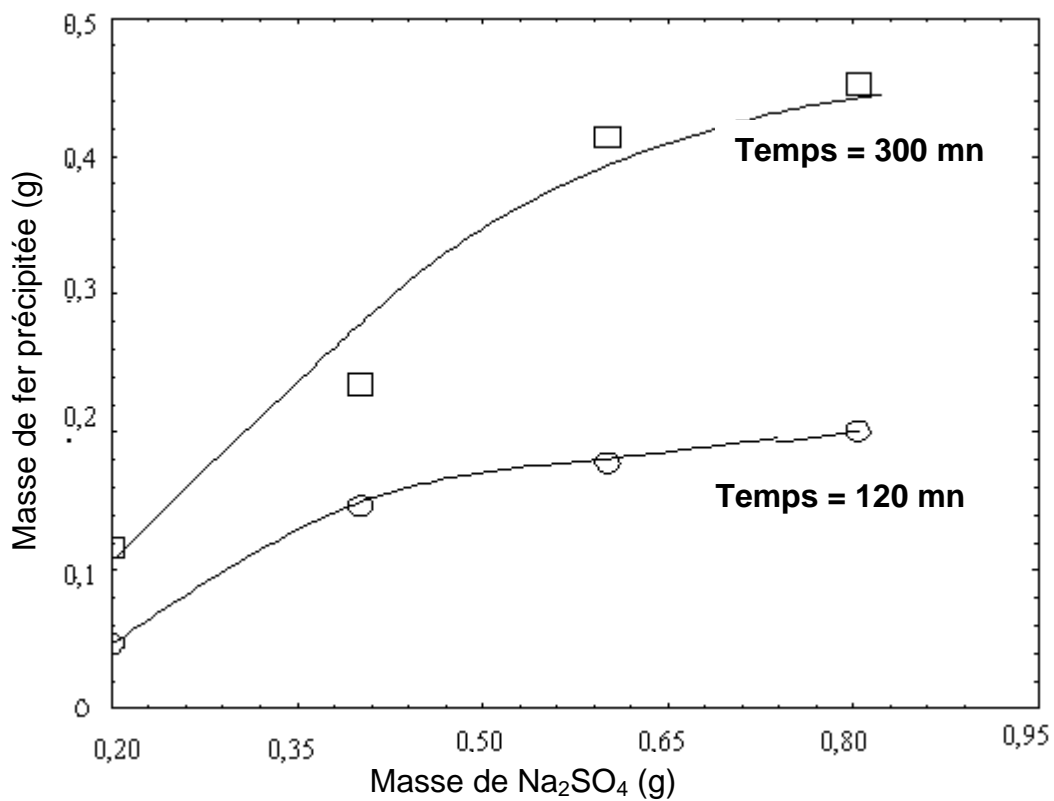


Figure 41: Influence de la masse de  $Na_2SO_4$  sur la précipitation du Fe.

### **c) Par $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$**

La variation de la masse du fer précipité sous forme de jarosite en fonction de la variation de la masse  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  est représentée par la figure 42.

Figure 42 : Influence de la masse de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  sur la précipitation du Fer

Nous remarquons que lorsque la masse de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  varie de 0,196 à 0,784 g, la masse du fer précipité augmente de 0,08 à 0,39 g, ce qui représente un taux d'élimination de 39 % à  $t = 120$  min. A  $t = 300$  min, la même variation de masse de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  conduit à une élimination du fer de 53 %.

#### **2.4.2.2 Caractérisation des jarosites**

Les jarosites obtenues dans différentes conditions de précipitation sont lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée et de l'acétone, puis séchées à une température de 110 °C. L'identification des jarosites est effectuée par diffraction des rayons X.

Les précipités de fer obtenus ont été caractérisés par la méthode de DRX, afin d'obtenir le type de jarosite à base de  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{NH}_4^+$ .

##### **a) Analyse de la jarosite préparée par $\text{K}_2\text{SO}_4$ ( $J_1$ )**

Cette jarosite a été préparée dans les conditions opératoires suivantes :

$m_{\text{K}_2\text{SO}_4} = 1,03$  g et  $t = 300$  min. L'analyse de cette jarosite est donnée au tableau 14 et illustrée par la figure 43.

Tableau 14: Analyse de la jarosite J<sub>1</sub> par DRX

Jarosite J <sub>1</sub>		Référence 0- 261	
2θ	d, A	2θ	d, A
17,57	5,0487	17,57	5,0815
28,77	3,1042	28,66	3,1154
29,12	3,0671	29,05	3,0750
49,91	1,8278	49,83	1,8304

Les pics du diagramme ont été comparés à la référence standard 0-261 correspondant à une jarosite de type  $K_{0,51}(H_3O)^{+}_{0,49}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ .

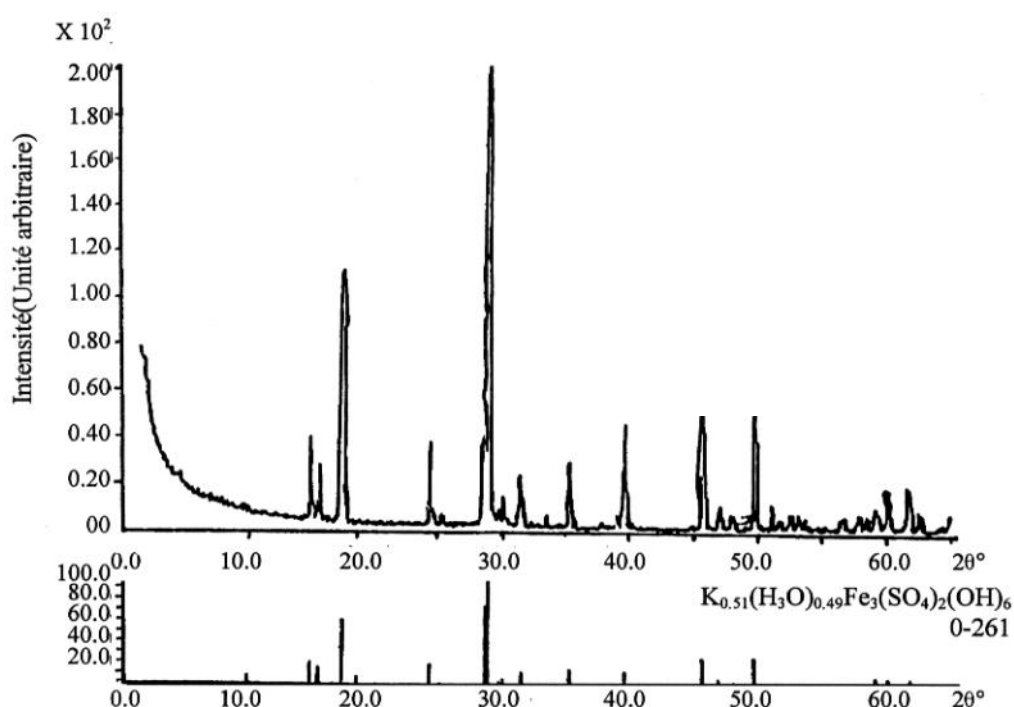


Figure 43 : Spectre de diffraction X de la jarosite J<sub>1</sub>

( Conditions opératoires: m  $K_2SO_4$  = 1,03 g, t = 300 min et T=70°C ).

**b) Analyse de la jarosite préparée par  $Na_2SO_4$  ( J<sub>2</sub>).**

Cette jarosite est élaborée dans les conditions opératoires suivantes :

m  $Na_2SO_4$  = 0,81 g et t = 300 mn. L'analyse de cette jarosite est donnée au tableau 15 et illustrée par la figure 44.

Tableau 15: Analyse de la jarosite J<sub>2</sub> par DRX

Jarosite J <sub>3</sub>		Référence 0-801	
2θ	d, A	2θ	d, A
17,75	5,9970	17,50	5,0594
28,81	3,0995	28,60	3,1218
29,31	3,0446	29,13	3,0666
49,91	1,8278	-	-

Les pics du diagramme sont comparés à la référence standard 0-801 correspondant à une jarosite de type  $\text{Na}_2\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ .

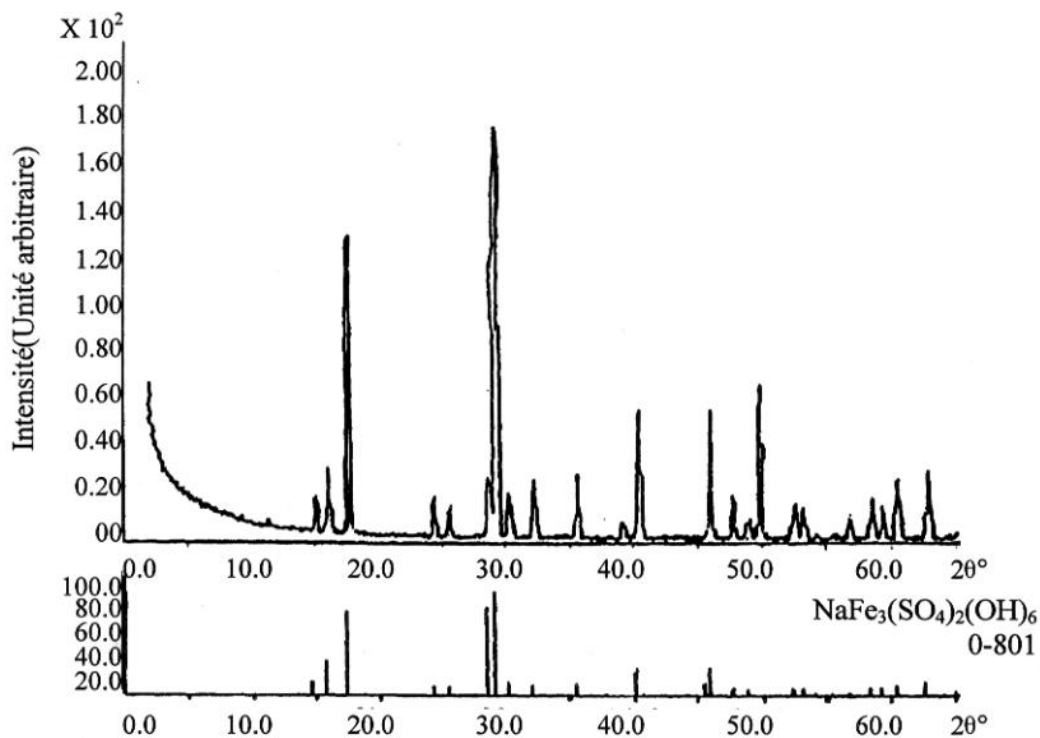


Figure 44 : Spectre de diffraction X de la jarosite J<sub>2</sub>

( Conditions opératoires:  $m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,80 \text{ g}$ ,  $t = 300 \text{ min}$  et  $T=70^\circ\text{C}$ ).

### c) Analyse de la jarosite par $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (J<sub>3</sub>)

Cette jarosite a été préparée dans les conditions opératoires suivantes :  
 $m_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 0,78 \text{ g}$  et  $t = 300 \text{ min}$ . L'analyse de cette jarosite est donnée au tableau 16 et illustrée par la figure 45.

Tableau 16 : Analyse de la jarosite J<sub>3</sub> par DRX

Jarosite J <sub>3</sub>		Référence 26-1014	
2θ	d, A	2θ	d, A
17,50	5,0650	17,32	5,1216
28,79	3,1021	28,76	3,1047
29,04	3,0750	-	-
39,09	2,3050	45,66	1,9874
45,85	1,9799	49,79	1,8319

Les pics du diagramme ont été comparés à la référence standard 26-1014 correspondant à une jarosite de type  $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ .

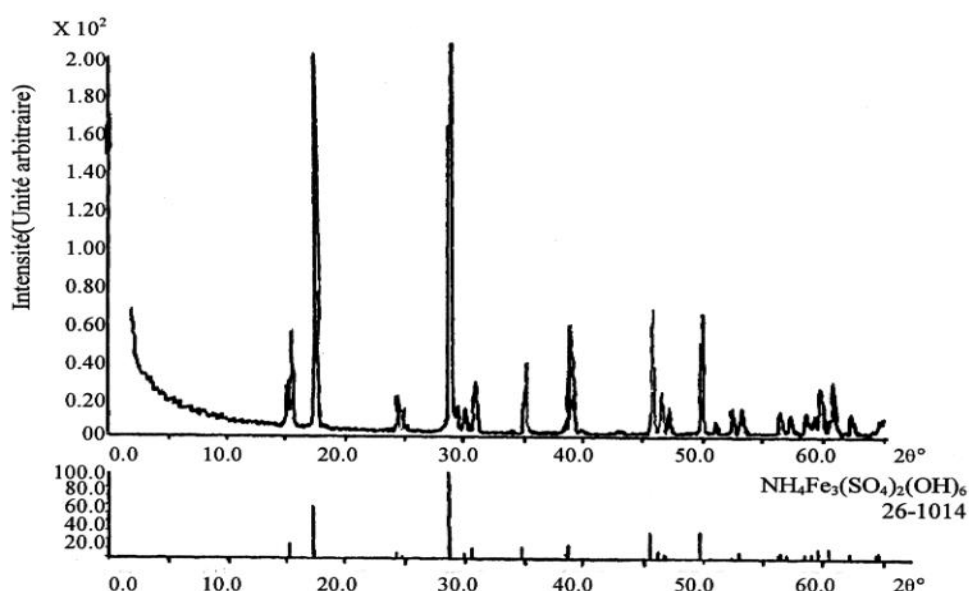


Figure 45 : Spectre de diffraction X de la jarosite J<sub>3</sub>

( Conditions opératoires:  $m_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 0,78 \text{ g}$ ,  $t = 300 \text{ min}$  et  $T=70^\circ\text{C}$ ).

A la lumière des résultats obtenus, il apparaît que les jarosites élaborées dépendent de la nature et de la masse du sel utilisé. Les jarosites élaborées dans différentes conditions opératoires et caractérisées par DRX sont conformes aux références utilisées ( références : 0-261 pour précipiter le fer avec  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 0-801 pour précipiter le fer avec  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et 26-1014 pour précipiter le fer avec  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ).

### 2.4.3 Application du procédé jarosite à la solution de lixiviation des résidus de zinc

Le procédé jarosite développé a été appliqué aux solutions de lixiviation du zinc pour précipiter le fer. Les principaux constituants des résidus de zinc sont regroupés dans le tableau 6. Les conditions de précipitation utilisées sont les suivantes :

Agent de précipitation =  $K_2SO_4$   
Concentration de  $K_2SO_4$  = 1,03 g  
Temps d'agitation = 300 min  
pH du mélange réactionnel fixé à 1,5 (25°C)  
l'excès d'acide neutralisé par  $LiCO_3$  .  
masse de résidu du zinc = 50g

La jarosite obtenue, notée  $J_4$  , a été analysée par DRX et comparée à la référence standard 0-261. Les résultats obtenus ont montré que l'analyse répond à cette référence (tableau 14) avec un rendement d'élimination en fer de 80 %. A cet égard, les résultats de l'application du procédé jarosite conduisent aux conclusions suivantes :

Les différents types de jarosites à base de potassium, ammonium et sodium dans différentes conditions opératoires ( élaborés et caractérisés par DRX sont conformes de références utilisées,

## 2.5 Conclusion

Le traitement de résidus de zinc par le grillage a permis d'augmenter les concentrations du gallium, du germanium et de l'indium, par suite de la conversion des sulfures en oxydes.

L'application de la bentonite de "charge" à la solution de lixiviation du zinc contribue doublement à la protection de l'environnement et à l'utilisation de ce matériau solide ( bentonite-zinc ) dans le domaine de la catalyse.

L'application du procédé de traitement des résidus grillés par voie chimique a permis la sélection des conditions opératoires de mise en solution du gallium, du germanium et d'indium et la détermination des rendements d'extraction.

L'application du procédé à la jarosite à la solution de lixiviation de zinc, a permis l'élimination de 80 % du fer.

Vu la complexité du milieu dans lequel se trouvent les éléments à extraire des résidus de zinc grillés, nous avons jugé nécessaire de procéder à la réalisation d'une étude de simulation, en effectuant des essais d'extraction par solvant à partir de solutions synthétiques contenant les mêmes concentrations que celles des résidus grillés, et utilisant trois types d'extractants : le  $D_2EHPA$ , le kelex 100 et le TBP.

**Références**  
**bibliographiques**

***Première partie***

## Références bibliographiques ( Première partie )

- [1] M. SOUIKi " Principales sources de pollution dans la wilaya de Tlemcen. Cas particulier des pollutions et dangers générés par l'usine d'électrolyse de zinc de Ghazaouet ". Rapport interne de la wilaya, Tlemcen, Mai 1992.
- [2] B. Petkof, " Gallium ", Mineral Facts and problems (Bureau of Mines), pp: 291-296, (1985).
- [3] L. M Foster et G.Long" Process for recovering gallium", Can. Pat. 612493 (1961).
- [4] I. A. Sheka, I.S. Chaus et T.T Mityureva, " The chemisty of gallium " Elsevier, Amasterdam, p.8-22, (1975).
- [5] M. Tadamori et F. Akihiro, " recovery of gallium from gallium arsenide scrap", Jpn. Kakoi Tokky Koho JP 61, 215, 214 (1986).
- [6] T. L. Charlton et R.E Redden, " Recovery of gallium from gallium compounds contained in scrap material ", Can. Pat. CA, 1, 094, 382 (1981).
- [7] H.D.Gesser " Report on the extraction and recovery of gallium and germanium from various materials ", University of Manitoba (1978).
- [8] D.Bauer " Process for selective liquid-liquid extraction of germanium ", U.S. Patent 4, 389, 379 (1983).
- [9] M. De Schepper et A. Van Peteghem, " Process for separating germanium from an aqueous solution by means of an alphas-hydroxyoxime", U.S. patent 4, 432, 952, (1984 ).
- [10] H. Abe " The recovery of gallium and indium from zinc refinery by-product ", J. Min.Metall. Inst.Jpn., 98 pp : 561-565, (1982).
- [11] K. Yamaguchi et K. Tomii " Production of indium by solvent extraction technique ", J. Min. Metall. Inst.Jpn., 96, pp : 257-258, (1980).
- [12] Nippon Mining Co., Ltd., " Selective extraction of indium ", Japanese Patent ( Kokai) 55, 148,737 (1980).
- [13] R. Roskill, " Information services, ltd, the economics of germanium ", Ed London, 102 p, (1981).
- [14] R.A Weeks " Gallium, germanium and indium ", Geol.Serv.ProfPaper 820, pp: 237-246 (1990).
- [15] I. Tsubio, S. Kasai, E. Kunugita et I. Komasaawa, " Recovery of gallium and vanadium from coal fly ash", Journal of Chemical Engineering of Japan 24, pp: 15-20, (1991).

- [16] G.M. Ritcey et A.W. Ashbook " Solvent extraction " Part I, Elsevier Amsterdam (1984).
- [17] T. Sato, T. Nakamura et S. Ishikawa, " Liquid-liquid extraction of gallium (III) from hydrochloric acid solutions by organophosphorus compounds and high molecular weight amines ", Solvent Extraction and Ion Exchange, 2(2), 201 (1984).
- [18] V.M. Shinde et S.M. Kakade " Extraction and spectrophotometric determination of gallium(III), indium(III) and thallium" Analyst, 118(11), 1449, (1993).
- [19] M.L. Good et S.C. Srivastawa " Liquid-liquid extraction of gallium with long chain quaternary ammonium halides, Anal. Chim. Acta 31(6), pp:534-544, (1964).
- [20] B. Pesic et T. Zhou " Ultrasonic solvent extraction of gallium (III) with Kelex 100 ", J. Metals 41, pp:42-45, (1989).
- [21] G.V.K., Pavvade "Liquid-liquid extraction of gallium from Bayer process liquor using Kelex 100 in presence of surfactants ", Hydrometallurgy 52, pp: 9-9, (1999).
- [22] K. De Anil et K. Senasit, " Solvent extraction and separation of gallium (III), indium (III) and thallium (III) with tributylphosphate, Atalanta 14(6), pp: 629-935, (1967).
- [23] T. Sato and K. Sato "Solvent extraction of trivalent aluminium, gallium, indium and thallium from hydrochloric solutions by organophosphorus compounds ". In : M.H.I. Baird and Vijaya( Editors ), Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Conf. on Sep. Sci. Technol. Can. Soc. Chem. Eng., Ottawa, vol2, pp : 567-577, (1989).
- [24] F.J. Alguacil "Solvent extraction of indium(III) by LIX 973N ", Hydrometallurgy, 51, pp : 97-102, (1999).
- [25] E. Galiardi, et H.P. Woess, " Metal extraction with aliphatic ketones ", Anal. Chem. Act, 48(1), pp: 107-114 (1969).
- [26] G.P. Morie et T.R. Sweet, " Analysis of mixtures of Al, Ga and Ge by solvents extraction and gas chromatography", Anal. Chem. Act. 37(12), pp:1552-1555, (1965).
- [27] A.K. De et M.S. Rahman " Selective extraction and spectrophotometric determination of titanium(IV) with 2-Thenoyltrifluoroacetone", Anal. Chim. Act. 31(1), pp: 81-85, (1964).
- [28] A.T. Pinipenko "Use of diphenyldi-carbazone ( dithizone) in analysis. III- Dissociation of thallium and indium dithizonate and gallium dithizonate ", Zhur. Anal. Khim., 5, pp: 14-20, (1974).
- [29] T.P. Pierce et P.F. Peck " The complex of gallium with Diphenylthiocarbazonate", Anal. Chim. Act. 27, pp:392-395, (1975).

- [30] G.K. Schweitzer et M.M. Anderson " The solvent extraction of indium (III) with carboxylic acids", *Anal. Chim. Act*, 41(1), pp:23-88, (1968).
- [31] G.M. Ritcey et A.W. Ashbook, " Solvent extraction: principles and applications to process, *Metallurgy Part 2*, Elsevier Amsterdam ( 1979).
- [32] E. Rodriguez de San Miguel, J.C Aguilar, J.P Bernal, M.L Ballines, M.T.J Rodriguez, J. Gyves et K. Schimmel, *Hydrometallurgy* 47, 19, (1997) ( citée dans [23]).
- [33] D.A Boateng, D.L Ball et G.M Swinkels " Recovery of germanium from aqueous solutions, US patent 4, 525, 332, (1985).
- [34] D. Bauer, P. Fourre et J.L Sabot " Liquid- liquid extraction of gallium values from basic aqueous solutions, U.S patent 4,485, 06, (1984).
- [35] D.S Flett , *J. Inorg.Nucl.Chem.*, 37, 1967, (1975) (citée dans [33])
- [36] D.D. Harbuck, J.C. Judd and D.V. Behumin " Germanium solvent extraction from sulphuric acid solutions", *Solvent Extraction and Ion exchange*, 9(3) , pp : 383-401, (1991).
- [37] R.C. Tian, J.Y. Zou et L.Z. Zhou, " Mineral Processing and Extractive Metallurgy ", M.J. Jones and P. Gill, Eds., ( *Proceedings of the international Conference Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, Kunming, China, pp: 615-625, (1984) ).
- [38] T.M Olsen, D.E. Voelker et R.A. Smith " Precious and rare metal Technologies, A.E. Torma and I- H Gundiler, Eds ( Elsevier, Amsterdam), pp: 531-545 (1989).
- [39] L.A Painter, " Jersey Miniere Zinc ", *the minerals, metals and materials society*, pp: 65-88, (1980).
- [40] A.M Dynov et A.P. Savostin " Analytical chemistry of gallium " Translated by J. Schmorak , (*Ann.Arbor Science Publishers, Ann. Arbor*, pp: 1-67, (1970).
- [41] H. Jiang, T.M. Olsen et Torma, *Metall*, 42(8), 785 (1988) (citée dans [35]).
- [42] P.A Reveros, " Recovery of gallium from Bayer liquors with an amidoxime resin", *Hydrometallurgy*, 25, pp: 1-18 (1990).
- [43] G. Ries, " Evolution of the electrolytic zinc production techniques at vieille montagne for roasting through leaching and purification to end with electrolysis, AIME, World Symposium, Las Vegas, (1980), C.A: 92: 1726055.
- [44] J.T. Wood, P.L. Kern N.C. Ashdown, *Journal of metals*, 11, 29 (1977) ( citée dans [42]).
- [45] Kh. Zaourar et S. Chegrouche, " Méthodes d'analyses des métaux lourds contenus dans un résidu industriel", 3<sup>ème</sup> Conférence Maghrébine de Génie des Procédés ( COMAGEP3), Tamanrasset, 10-13 Mai 1998.

- [46] I.G. Matthew, et D. Elsner " The hydrometallurgical treatment of zinc silicate ores, 104 th TMS-AIME, N.Y. Feb. 1976, C.A: 86: 124574K.
- [47] J.P Eberhart " Méthodes physiques d'études des Minéraux et des Matériaux solides ", Ed. Doin, Paris (1976).
- [48] S. Chegrouche, A. Bensmaili et B. Kadri " Recovery of gallium, germanium and indium from Algerian zinc residues ", Entropie, Vol. 37, N°233, pp: 58-61 (2001).
- [49] Z.C. Zangieva et al., Zh. Neorg.khim. 28(10), pp: 2631-2633, (1983).
- [50] T. Umetsu et K. Tozawa " Study on behavior of germanium in electrolytic zinc production process ", Metallurgical Review of MMIJ, 4(1), pp: 66-81 (1987).
- [51] A. Kossir, " Extraction liquide-liquide du zinc en milieu cyanure. Application à la valorisation des minerais de zinc oxydes. Thèse de Doctorat de l'université Paris VI, (1991).
- [52] M.G. Bodas "Hydrometallurgical treatment of zinc silicate ore from Thailand", Hydrometallurgy 40, pp: 37-49, (1996).
- [53] J. Frenay, " Leaching of oxidised ores in various media ", Hydrometallurgy 15(2), pp: 243-253, (1985).
- [54] E.A Abdel-Aal, " Kinetics of sulfuric acid leaching of low-grade zinc silicate ore", hydrometallurgy 55, pp: 247-254, (2000).
- [55] F. Habashi, "Principles of extractive Metallurgy", Vol.1 Gordon & Breach, New york, pp: 153-163, (1969).
- [56] V.N Kryukova et G.L. Lobanova " Investigation of the reaction of germanium disulphide with chloride solution". in: Soviet Nonferrous Metals Research, pp: 62-70, (1975).
- [57] E.A. Abdel-Aal " Direct leaching of oxidised zinc ore ". In: The institution of Engineerings ( India). IE(I), Journal-MM Vol.è\_, India, pp: 25-29 (1997).
- [58] S. Chegrouche, A. Mellah et S. Saidj " Adsorption de certains éléments de transition contenus dans les résidus de Ghazaouet (Algérie)", Premier Colloque Franco-Libanais sur les Sciences des Matériaux, (1996) à Beyrouth ( Liban).
- [59] A. Mellah et S. Chegrouche " the removal of zinc from aqueous solutions by natural bentonite " , Water Research, Vol 31,N°7, pp:1733-1737 (1997)
- [60] M. Thiry, N. Forette et J.M. Shimtt " Technique de diffraction X et interprétation des diagrammes", E.N.S.M., Paris (1983).
- [61] D.J. Challal " Contribution à l'étude de quelques argiles bentonitiques d'Algérie", Thèse de Doctorat 3eme Cycle. Université d'Alger (1977).

- [62] M.O Corapicioglu et C.P Hung, " The adsorption of heavy metals onto hydrous activated carbon ", Water Research, 29(9), pp: 1031-1044, (1987).
- [63] G. Mc Kay " Adsorption of dyestuffs from aqueous solutions with activated carbon ", I. Equilibrium and batch contact-time studies, J. Chem. Technol.Biotechnol., 32, pp: 759-772, (1982).
- [64] H. Freundlich " Uber die adsorption in Lusangen" Z. Phys.Chem. 57, pp: 385-470, (1906).
- [65] I. Langmuir " The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.", J. Am.Chem.Soc. 40, pp: 1361-1403, (1918).
- [66] Giles, C.H, Mac Ewan, T.H., Nakhwa, S. N. et Smith, D., " Studies in adsorption. Part II. A system of classification of solution adsorption isotherms. J. Chem.Soc., pp: 3973-3993, (1960).
- [67] J.E., Dutrizac " Factors affecting alkali jarosite precipitation", Metal.Trans., 14B, pp: 531-539, (1983).
- [68] S. Chegrouche, A. Bensmaili, A. Aknoun et A. Mellah " Application du procédé de jarosite pour l'élimination de Fer contenu dans les résidus de zinc de l'unité d'électrolyse de Ghazaouet (Tlemcen)", Sciences & Technologie, N°13, pp:43-46 (2000).
- [69] F. Elgersma, F.Witkamp et G.M. Van Rosmalen " Simultaneous dissolution of zinc ferrite and precipitation of ammonium jarosite", Hydrometallurgy, 34, pp: 23-47, (1993).
- [70] G. Charlot " Dosage absorptiométrique des éléments minéraux ", Ed. Masson, (1979). Paris.

# **Deuxième partie**

# **Chapitre 3**

- 3 Extraction du gallium, du germanium et de l'indium par D<sub>2</sub>EHPA, Kelex 100 et TBP**

## 3.1 Extraction liquide-liquide en hydrométallurgie

### 3.1.1 Définition de l'hydrométallurgie

Nous appelons hydrométallurgie, l'ensemble des opérations de métallurgie extractive par voie humide. Elle s'oppose à la pyrométallurgie ou métallurgie thermique par voie sèche. L'hydrométallurgie moderne date de la fin du siècle dernier avec la production d'aluminium par le procédé Bayer et l'élaboration de l'or par le procédé Mac-Arthur-Forrest.

Le principe de l'hydrométallurgie est d'attaquer, dans un premier temps, le minerai brut ou préalablement concentré par une solution aqueuse, acide ou basique (lixiviation) puis, après d'éventuelles séparations et concentrations, de déposer les métaux (cémentation, électrolyse, etc).

Souple, souvent peu consommatrice d'énergie, l'hydrométallurgie est bien souvent adaptée aux minerais à faibles teneurs, elle a aussi la tendance de traiter des minerais de plus en plus complexes et de moins en moins riches en métaux recherchés ( uranium, terres rares et métaux précieux).

### 3.1.2 Rôle et place de l'extraction liquide-liquide dans l'hydrométallurgie :

L'extraction intervient au stade de la purification et de la concentration des métaux présents dans les solutions de lixiviation. La Figure 1 la replace dans le schéma général de traitement d'un minerai par voie humide.

#### 3.1.2.1 Aspects économiques d'un procédé industriel d'extraction par solvant

Un procédé d'extraction liquide-liquide en chimie préparative est soumis à des contraintes économiques importantes qui sont de trois ordres:

La première contrainte est relative à la phase aqueuse à traiter. Celle-ci, issue de la lixiviation, a une composition, un pH déterminé et n'est pas ou peu modifiable. Un ajustement de pH, l'emploi d'agents complexants, opérations courantes en analyse, ne sont, pour des raisons évidentes de coûts, que difficilement applicables en hydrométallurgie.

La deuxième contrainte importante est constituée par la cinétique de l'extraction et de la dés extraction qui doit être rapide afin d'éviter un surdimensionnement des installations et l'immobilisation de trop grands volumes de phase organique. La cinétique intervient donc directement dans les coûts d'investissement des opérations unitaires.

La dernière contrainte concerne le choix de la phase organique ou "solvant". Celle-ci est généralement constituée d'un extractant qui joue le rôle actif dans l'extraction et d'un diluant (généralement une coupe pétrolière : kérosène, Solvesso 150 ect ). Le solvant doit présenter plusieurs caractéristiques :

Il ne doit être que très peu soluble dans l'eau afin d'éviter les pertes dans les phases aqueuses d'extraction et de dés extraction et de limiter les coûts de fonctionnement.  
 il doit être sélectif.  
 sa capacité d'extraction doit être élevée,  
 il doit être stable, peu coûteux, non toxique et non ou peu inflammable.

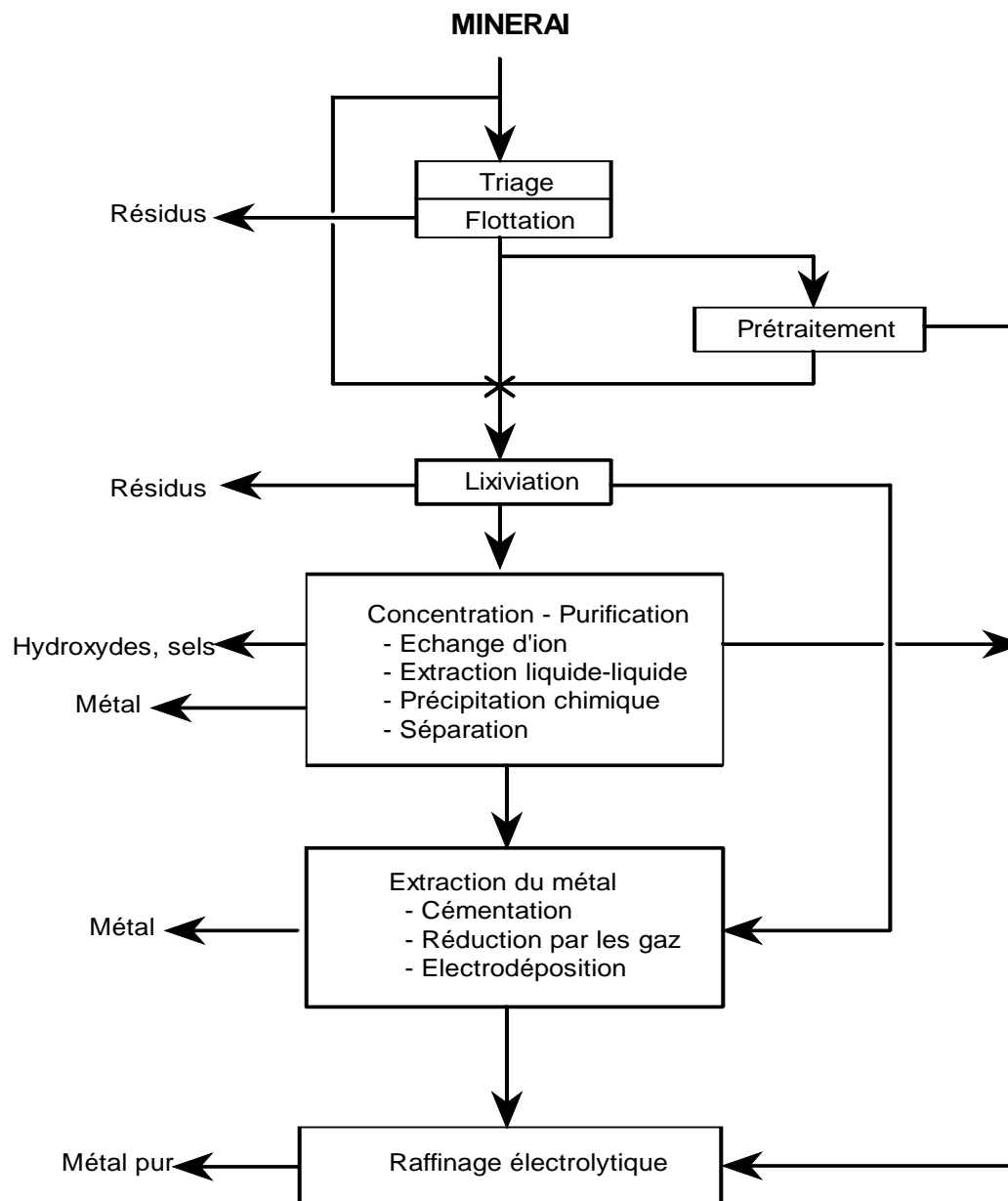


Figure 1: Les différentes étapes du traitement d'un minerai par voie humide.

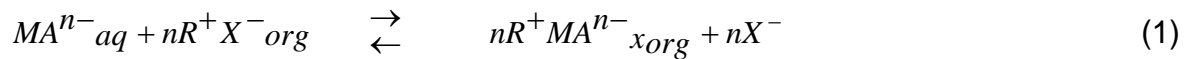
### 3.1.2.2 Divers types d'extraction

On distingue trois types fondamentaux d'extraction :

l'extraction par formation de paires d'ions  
l'extraction par solvatation,  
l'extraction par formation de complexes,

#### **a - Extraction par formation de paires d'ions**

Dans ce type d'extraction, le métal M à extraire est présent en phase aqueuse sous la forme de complexes anioniques  $MA^{n-}$ . L'extractant est alors un composé organique de radical  $R^+$ . Il se forme une paire d'ions entre le réactif cationique et le complexe métallique anionique et la réaction s'écrit :



(Les indices org et aq désignant respectivement les phases organique et aqueuse).

Les plus utilisés de ces réactifs, aussi appelés échangeurs d'anions liquides sont :

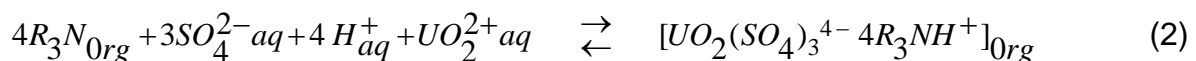
Les amines de masse molaire élevée, protonnées en milieu acide. Ce sont essentiellement [1-3] :

des amines tertiaires : Tri-n-octylamine (TOA), Tri-isooctylamine (TIOA), Tri-laurylamine (TLA), Alanine 336 ( $R_3N$ , R étant un mélange de radicaux n-octyle et n-décyle),

des amines secondaires : Amberlite LA 1 (N-dodécyltrialkylméthyl-amine), Amberlite LA 2 (N-lauryltriéthylméthyl-amine),

les cations ammoniums quaternaires  $R_4N^+$  : méthyltrioctylammonium, tétra-n-hexylammonium, aliquat 336  $R_3-N-CH_3^+, Cl^-$  où R est un mélange des radicaux n-octyle et n-décyle).

L'extraction par paire d'ions ou échange d'ions est utilisée pour l'extraction de l'uranium en milieu sulfurique suivant la réaction [4] :

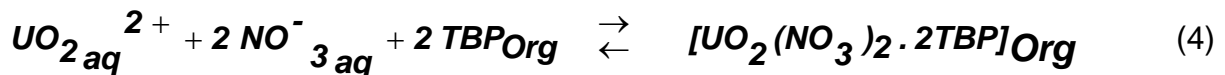


Elle est également employée pour la séparation nickel-cobalt en milieu acide chlorhydrique (usine Minemet à Sandouville), à la séparation cuivre, cobalt, nickel et fer dans le même milieu par un ammonium quaternaire [5]. Dans le cas de l'extraction du cobalt, la réaction s'écrit:



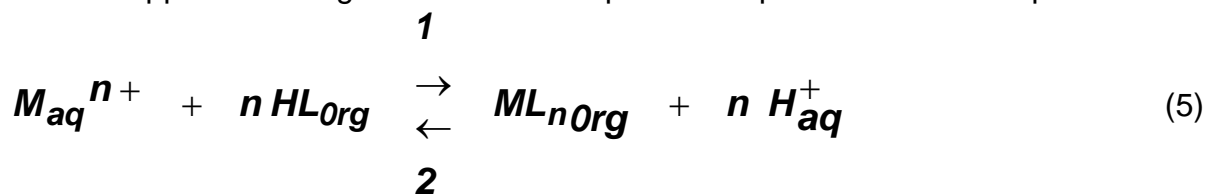
**b - Extraction par solvation :**

Ce type d'extraction est fondé sur la différence de solvation d'une espèce moléculaire en phase aqueuse et dans un solvant organique, dilué ou non, les interactions soluté-solvant (donc la solvation) étant plus fortes en phase organique. La nature de l'anion présent en solution aqueuse intervient puisqu'il faut former une espèce moléculaire avec le cation métallique. Les solvants utilisés sont des solvants polaires qui disposent tous d'un atome d'oxygène. Celui-ci peut être lié à un carbone : c'est le cas des esters, des alcools, des cétones (par exemple la méthylisobutylcétone, MIBC), composés souvent assez solubles dans l'eau et volatils. L'atome (ou les atomes) d'oxygène peut aussi être lié à un atome de phosphore. Ces réactifs sont des phosphates d'alkyle, par exemple le phosphate de tri-n-butyl (TBP) ; des phosphonates d'alkyle des phosphinates d'alkyle et des oxydes de phosphine, par exemple l'oxyde de trioctylphosphine ou TOPO. Nous pouvons citer l'exemple de l'extraction de l'uranium par le TBP en milieu nitrate pour élaborer un produit nucléaire intermédiaire, appelé l'AUC ( ammonium uranyl tricarbonat ) [6].



**c - Extraction par formation des complexes :**

L'extractant, en solution dans un solvant organique appelé diluant, forme avec le cation métallique un complexe extrait en phase organique. Ce complexe peut être, dans certains cas, un chélate. Les extractants, qui sont des acides faibles, sont souvent appelés échangeurs de cations liquides. L'équilibre d'extraction peut s'écrire



L'extraction a lieu dans le sens 1. Son rendement dépend du pH et croît en même temps que ce dernier. La dés-extraction (sens 2) se fera en milieu acide, à un pH inférieur au pH d'extraction de manière à déplacer l'équilibre précédent.

**3.1.2.3 Facteurs pouvant modifier un système d'extraction**

**a) Synergisme**

Lorsque deux extractants sont présents simultanément dans une phase organique et extraient l'ion métallique avec une efficacité supérieure à celle que l'on observe si les pouvoirs d'extraction s'additionnent simplement de façon arithmétique, nous disons qu'il y a synergisme.

Nous pouvons citer le type de synergisme qui évoque l'extraction de l'hafnium par la n-benzoyl-n-phénylhydroxylamine en présence de phénols [7] ou lors de l'extraction du cobalt par le kelex 100 en présence d'acide versatic 10 [8].

### b) Relargage

Le relargage est un phénomène qui favorise généralement l'exaltation du rendement d'extraction. Il peut être obtenu par addition de sels ou d'acides minéraux concentrés à la phase aqueuse du système d'extraction. Cette dernière se trouve modifiée. Une telle modification a pour effet:

- d'augmenter le nombre total d'espèces dissoutes dans la phase aqueuse,
- de diminuer l'activité de l'eau dans le système d'extraction car les sels ajoutés, en se dissolvant, consomment de l'eau pour l'hydratation des ions qu'ils libèrent.

L'examen des figures 2 et 3 relatives à l'extraction du nitrate d'uranyle par le phosphate de tri-n-butyl met en évidence le double effet:

de concentration: le rendement d'extraction de l'uranium augmente avec la concentration des nitrate de sels.

du milieu: à une même concentration de nitrate, le rendement d'extraction de l'uranium dépend de la nature du cation associé aux ions nitrates introduits dans le système [9].

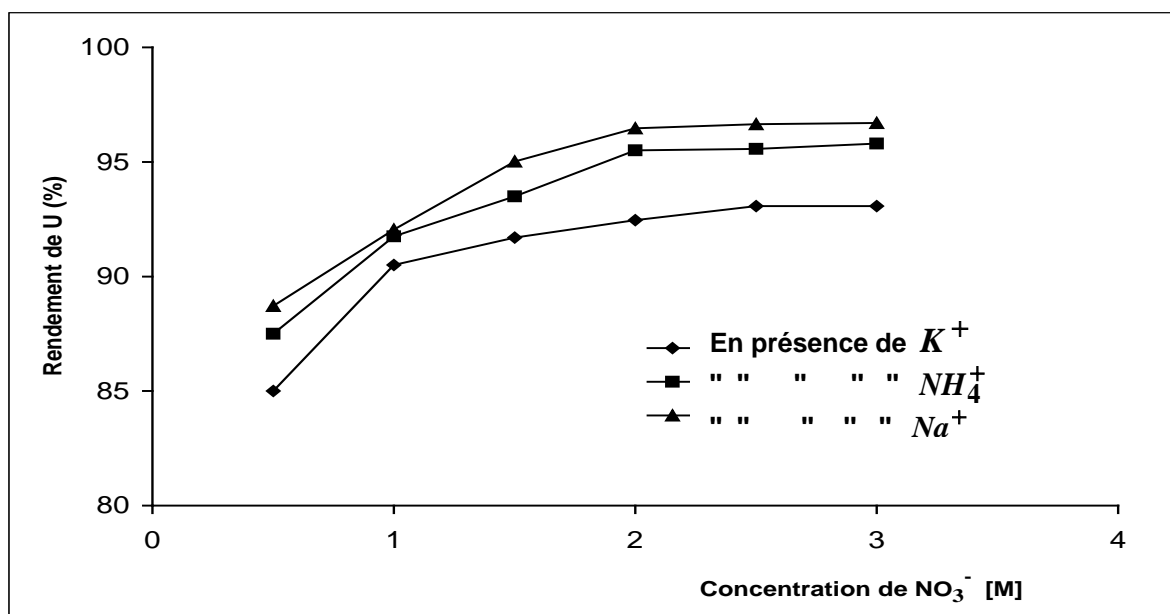
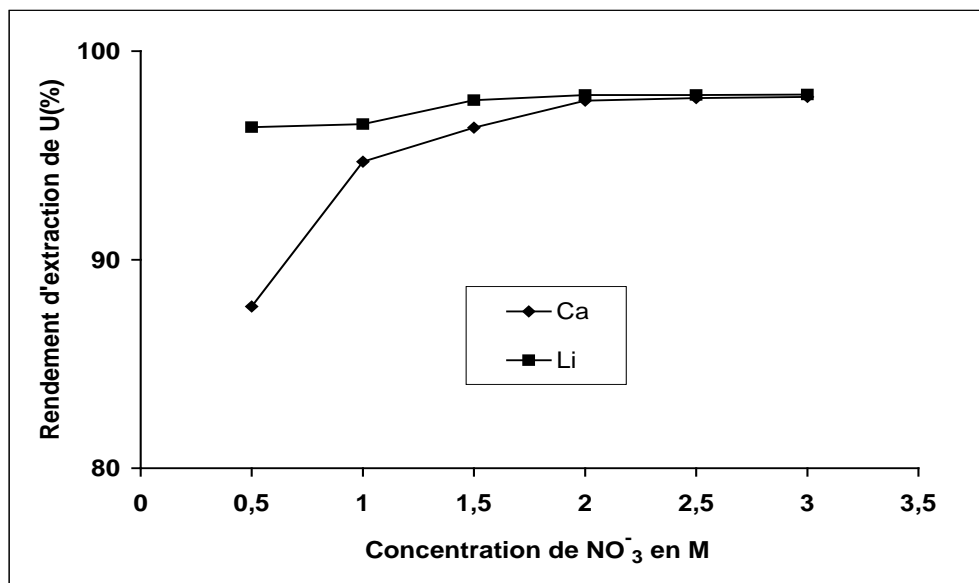


Figure 2: Effets relargants de KNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> et NaNO<sub>3</sub> sur l'extraction de l'uranium par le TBP dilué dans le kérosène [9]



Figures 3: Effets relargants de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{LiNO}_3$  sur l'extraction de l'uranium par le TBP dilué dans le kérosène [9].

### 3.1.2.4 Principaux extractants industriels

#### *a - Hydroxyoximes*

Ce sont les dérivés de la salicyaldéhyde oxime, réactifs d'analyse, commercialisés par Shell avec toute la série des Lix (à l'exception des Lix 54 et 34). Le plus connu de cette série est le composé Lix 55 N souvent utilisé avec une  $\alpha$ -hydroxyoxime aliphatique la diéthyl-5,8 hydroxy-7 dodécane oxime ou Lix 63.

#### *b- Mélange Lix 65 N – Lix 63 ( Lix 64 N )*

Ce mélange contient 5 % de Lix 63 qui a pour fonction d'accélérer la cinétique d'extraction des métaux en milieu acide.

#### *c- Kelex 100*

Le kelex 100 est un dérivé de l'hydroxy-8 quinoléine ou oxime, réactif très utilisé en analyse [10], son utilisation à petite échelle est élargie à l'extraction du gallium des solutions Bayer dans les premières années de sa synthèse [11]. Il a été proposé, ensuite, pour la séparation nickel-cobalt en milieu sulfate et ammoniacal et pour séparer le germanium des solutions riches en sulfate de zinc [12].

#### *d- Acides dialkylphosphoriques*

Ces acides, en particulier l'acide di(éthyl-2 hexyl)phosphorique (DEHPA ou HDEHP) sont utilisés comme extractants de l'uranium en milieu sulfate et pour la séparation des terres rares [13,14]. Ils sont employés en association avec l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) à la récupération de l'uranium en milieu phosphorique [15]. D'autres travaux ont été réalisés en utilisant le DEHPA comme étant un extractant

organique. Dans ce cas, nous citons l'extraction du plomb contenu dans les solutions de chlorures et de la séparation molybdène-tungstène [16,17].

### ***e- Acides carboxyliques***

Leur emploi reste limité actuellement à l'échelle industrielle à un rôle d'additif dans le système d'extraction. Ce sont les acides Versatic 10 (acide ramifié à 10 atomes de carbone), Versatic 911 (mélange d'acides ramifiés à 9 et 11 carbones), naphthéniques et  $\alpha$ -bromolaurique. Citons aussi les acides gras aliphatiques à 7, 8 ou 9 carbones. D'assez nombreuses études ont été consacrées à ces réactifs [18].

### ***f- Acides dialkyldithiophosphoriques***

Ces réactifs se sont révélés particulièrement bien adaptés à la séparation nickel-cobalt-zinc des solutions de lixiviation des latérites nickélicifères de Nouvelle-Calédonie [19]. Ils ont été proposés également comme extractants du cuivre, du zinc, du gallium, du germanium et de l'arsenic [20].

#### ***3.1.2.5 Augmentation de la vitesse d'extraction par incorporation d'un additif***

Un additif est fréquemment ajouté à un système d'extraction pour améliorer le rendement d'extraction (phénomène de synergie) et la cinétique d'extraction.

Les additifs peuvent être considérés comme des catalyseurs, en ce sens qu'ils n'entrent pas dans la forme du complexe extrait et qu'ils ne sont donc pas consommés au cours de la réaction.

Certains réactifs en faible quantité ont un effet très favorable sur la cinétique de l'extraction sans pour autant être responsables d'un phénomène de synergie. L'exemple le plus connu est l'extraction du cuivre par le Lix 65 N [21,22].

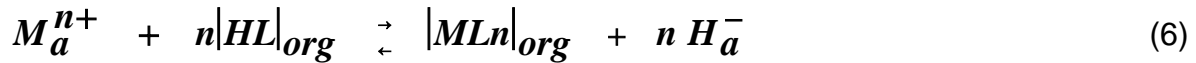
Le rôle de certains de ces additifs est d'abaisser la tension interfaciale (énergie libre par unité de surface d'interface) entre les deux liquides et de permettre ainsi la genèse, au cours de l'agitation, d'une grande surface interfaciale. La vitesse des transferts de matière lui est en effet proportionnelle. La tension interfaciale est donc un des paramètres fondamentaux de l'extraction et la présence de composés ayant une activité de surface, appelés tensio-actifs ou surfactants, peut l'affecter dans une large mesure. En présence de tels composés dotés d'une activité interfaciale, il vaut sans doute mieux parler d'interphase que d'interface.

L'interface est la zone bidimensionnelle à la limite des deux liquides, zone où les réactifs des deux phases réagiront entre eux. L'affinité de ces réactifs pour l'interface, leur réactivité et la rapidité des échanges de matière dans cette zone détermineront la cinétique d'extraction.

## **3.2 Traitement des données en extraction liquide-liquide**

### **3.2.1 Détermination pratique de l'espèce extraite**

Soit un métal  $M^{n+}$  et un extractant HL, la réaction d'extraction, dans le cas le plus simple, est exprimée par :



La constante d'extraction est donnée par:

$$K_{ex} = D_M \frac{|H_a^-|^n}{|HL|_{org}^n} \quad (7)$$

soit :

$$\log D_M = \log K_{ex} + n \log HL + npH \quad (8)$$

En portant  $\log D_M$  en fonction du pH, les autres facteurs étant constants, on obtient une droite dont la pente représente le nombre de protons échangés dans la réaction d'extraction.

En portant  $\log D_M$  en fonction de  $\log HL$ , on obtient, de même, le nombre de molécules d'extractant engagées dans la réaction. On détermine ainsi la formule du complexe extrait.

### 3.2.2 Cinétique d'extraction liquide-liquide

L'importance fondamentale de la cinétique des réactions dans un procédé d'extraction liquide-liquide a déjà été soulignée. Il est important d'en comprendre le mécanisme pour agir efficacement sur elle.

Généralement, de nombreux paramètres influent sur la cinétique d'extraction. Certains sont fixés par des considérations thermodynamiques (rendement d'extraction, sélectivité, capacité du solvant) et sont, de fait, peu modifiables : ce sont la composition de la phase aqueuse et la composition de la phase organique (diluant, concentration de l'extractant, additifs éventuels). D'autres paramètres, en pratique, peuvent être étudiés pour améliorer la cinétique d'extraction, par exemple : les conditions d'agitation des phases et la température, dont une augmentation est souvent bénéfique. Les différentes étapes du processus d'extraction liquide-liquide sont données au tableau 2.

La complexité du processus d'extraction est illustrée par le tableau 1 qui détaille les différentes étapes d'extraction d'un cation  $M^{n+}$  par un extractant chélatant HL montre qu'il existe des étapes qui sont, en général, plus lentes que les autres [23].

Tableau 1: Différentes étapes du processus d'extraction liquide-liquide [23].

Phase organique	Interface	Phase aqueuse
1. Diffusion de HL vers l'interface	3. Adsorption de HL	2. Diffusion du cation solvaté $M(H_2O)_m^{n+}$ vers l'interface. ( réaction lente ).
13. Diffusion de $ML_n[HL]_x$ dans la phase organique.	4. Orientation de la partie hydrophile de HL vers l'interface. 5. Adsorption de $M(H_2O)_m^n$ à l'interface. 7. Formation de complexes intermédiaires $(H_2O)_{m-p} LP^{ln-p +}$ jusqu'au complexe final $ML_n[HL]_x$ . ( réaction lente ) 11. Réorientation de $ML_m[HL]_x$ . 12. Désorption de $ML_n[HL]_x$ . ( réaction lente )	6. Désolvation des molécules d'eau de $M(H_2O)_m^{n+}$ . 8. Expulsion d'ions $H^+$ 9. Solvatation des ions $H^+$ . 10. Diffusion des ions $H^+$ solvatés vers la phase aqueuse.

### 3.2.3 Principaux extractants utilisés dans l'extraction du gallium, germanium et indium.

#### 3.2.3.1 Acide di-(éthyl-2-hexyl) phosphorique

L'acide di-(éthyl-2-hexyl) phosphorique dont le nom abrégé est le  $D_2EHPA$  a été utilisé pour la première fois en 1949. Il a trouvé, par la suite, une très large application dans le domaine nucléaire (l'extraction de l'uranium en association avec TOPO (oxyde de tri-(n-octyl)phosphine). La composition chimique du  $D_2EHPA$  est donnée au tableau 2.

Tableau 2: Composition chimique du  $D_2EHPA$ .

Propriétés	Valeurs	Conditions
Masse molaire (g/mole)	322,43	-
Molarité ( M)	2,89	Déterminée au laboratoire à 20°C, (milieu : $H_2O$ /éthanol )
$d_4^{20}$	0,976	-
Température d'ébullition °C	155	0,015 torr
Masse volumique (g /cm <sup>3</sup> )	0,974	à 20 °C
Viscosité dynamique (poise)	$5,01.10^{4-}$	Déterminée au laboratoire à 20°C

### a- Propriétés extractives du D<sub>2</sub>EHPA

Le D<sub>2</sub>EHPA est un liquide visqueux incolore, non miscible dans l'eau, soluble dans l'éther, les alcools, le toluène et dans les hydrocarbures. De nombreux procédés à l'échelle industrielle l'utilisent pour extraire l'uranium, les terres rares, le zinc, le vanadium, le béryllium et le molybdène et dans la séparation du cobalt et du nickel. Son utilisation présente plusieurs avantages à cause de sa stabilité chimique, sa bonne cinétique d'extraction et sa faible solubilité en phase aqueuse[24].

L'échange cationique est le mode d'action principal du D<sub>2</sub>EHPA au cours de la réaction d'extraction. L'atome d'oxygène du groupement phosphoryle P=O assure la coordination avec les ions extraits en formant des produits de chélation comme l'indique la figure 4 [25].

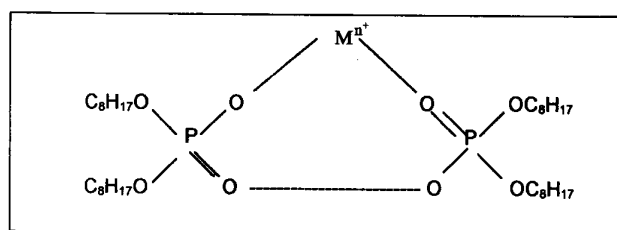
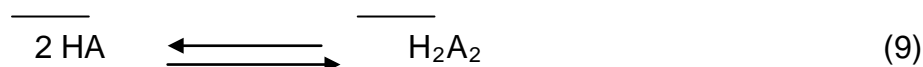


Figure 4: Structure du complexe organométallique [25]

L'atome d'oxygène du groupement phosphoryle joue aussi un rôle important quand l'extraction est effectuée à partir des solutions aqueuses fortement acides, dans le cas où le D<sub>2</sub>EHPA se comporterait comme agent de solvation. Le D<sub>2</sub>EHPA est souvent sous forme de dimère dans les solvants apolaires.

### b- Dimérisation du D<sub>2</sub>EHPA

L'équilibre de dimérisation peut être écrit de la façon suivante :



La constante de dimérisation est de l'ordre de  $10^6$  dans les solvants polaires, comme le chloroforme, l'acétone ou les alcools.

Le mécanisme d'extraction par le D<sub>2</sub>EHPA et la nature des complexes métalliques formés dépendent de plusieurs facteurs tels que: la concentration des cations métalliques, la nature du solvant organique, l'acidité de la phase aqueuse et le type de cations extraits.

### c- Analyse du D<sub>2</sub>EHPA par Infrarouge [26, 27]

Une solution de D<sub>2</sub>EHPA diluée dans le tétrachlorure de carbone a été préparée à pH =3,0. L'équipement utilisé pour ce type d'analyse est l'FTIR, de marque Philips

PU 9800. Le spectre de l'analyse de la solution du D<sub>2</sub>EHPA est illustré par la Figure 5.

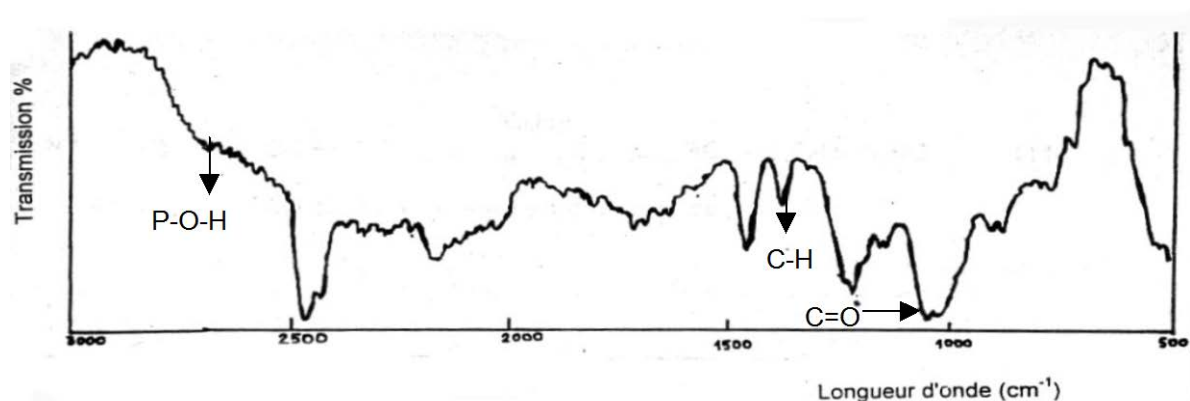


Figure 5 : Analyse du D<sub>2</sub>EHPA par infrarouge

A partir de la Figure 5, on remarque les principales bandes d'absorption suivantes:

Bande 1 : Située entre 2725 et 2740 cm<sup>-1</sup>, elle correspond aux vibrations de P-O-H et des liaisons d'hydrogène intermoléculaires (D<sub>2</sub>EHPA est sous forme de dimère).

Bandes 2 et 3 : elles sont situées à 1461 et 1380 cm<sup>-1</sup> qui caractérisent la déformation du groupement C-H.

Bande 4: Elle est située entre 1000 et 1050 cm<sup>-1</sup> qui correspondent aux vibrations de C=O.

### 3.2.3.2 Tri butyl phosphate (TBP)

#### a- Procédés de fabrication du TBP

Les méthodes de préparation de l'extractant TBP sont assez nombreuses et diversifiées. On présente dans cette partie les méthodes les plus réalisables et on tente de donner les mécanismes de synthèse de cet extractant.

#### - Synthèse du TBP à partir du POCl<sub>3</sub> [28, 29]

##### Action du POCl<sub>3</sub> sur le butoxyde de sodium

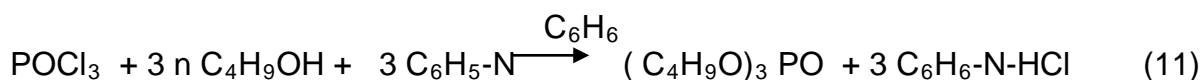
Le TBP peut être synthétisé à partir du butoxyde de sodium et de l'oxychlorure de phosphate. Le chlore dégagé au cours de la réaction est fixé par le sodium. La réaction est décrite par :



##### Action du POCl<sub>3</sub> sur le n-butanol en présence de pyridine

Cette méthode de synthèse consiste à faire réagir le POCl<sub>3</sub> avec le n-butanol en présence de pyridine comme base. Cependant, les rendements obtenus sont probants dans le cas où la pyridine est dissoute dans le benzène, car ce dernier

joue le rôle d'un catalyseur. La synthèse du TBP est schématisée par la réaction suivante :



### **Action du POCl<sub>3</sub> sur le n-butanol en l'absence de pyridine**

De même que précédemment, le TBP est synthétisé par l'action du POCl<sub>3</sub> sur le n-butanol en l'absence de pyridine. Cette synthèse est réalisée en deux étapes:

La première étape consiste en l'attaque du n-butanol par le POCl<sub>3</sub> et l'évacuation de HCl formé par un courant d'air chaud ( 50-60°C ) .

La deuxième étape consiste en un traitement du butoxyde dans le but de précipiter l'acide sous forme de chlorure d'aluminium (équation 11). Le mécanisme de la formation d'ester est le même que celui exposé précédemment.



L'avantage de cette méthode réside dans le rendement important en TBP obtenu et de la récupération du butanol excédentaire. L'inconvénient est le temps qui est relativement long pour la réalisation de l'opération de synthèse du TBP.

### **b- Propriétés physico-chimiques du TBP**

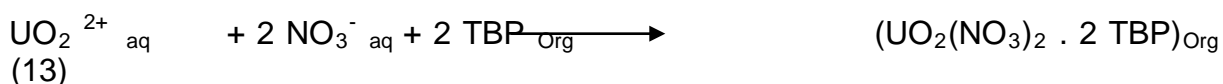
Le tri butyl phosphate est largement utilisé dans la purification des métaux bivalents et trivalents ou autres, grâce à sa solubilité mutuelle avec les solutions aqueuses et à sa sélectivité relativement élevée. Le TBP pur a une viscosité relativement élevée et une densité similaire aux densités des solutions aqueuses [30]. A cause de sa propriété physique, le TBP pur ne présente pas les conditions optimales pour le processus d'extraction liquide- liquide en continu, et par conséquent, il est toujours dilué dans un solvant inerte, souvent une fraction paraffinique ( kérosène brut ou kérosène débarrassé de ses aromatiques) et parfois l'hexane commercial qui est un hydrocarbure paraffiné dont le point d'ébullition se situe entre 65 – 70° C. On peut résumer pour dire que les propriétés du TBP d'extraction semblent être très peu influencées par la nature du diluant choisi [31]. Le tableau 3 résume les principales propriétés physico-chimiques du TBP.

Tableau 3: Propriétés physico-chimiques du TBP[30]

Propriétés	Valeurs
Masse moléculaire	266,32 g
Formule	( C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O ) <sub>3</sub> PO :
Densité à 20°C	0,973
Indice de réfraction <sup>20</sup> d	1,424
Point de fusion °C	- 80
Chaleur spécifique ( Cal/g ) à 25°C	0,41
Chaleur latente Cal/g. mol	14,68
Point de flash °C	146
Viscosité en ml poise à 25°C	33,20
Solubilité dans l'eau g/l à 25°C	0,30
Tension superficielle dynes/cm	25
constante diélectrique à 30°C	7,97

### **c- Principe de l'extraction des métaux par le TBP**

Comme l'application du TBP consiste en l'extraction d'éléments en solution aqueuse, il a été jugé nécessaire d'énoncer le principe général de la combinaison du TBP avec les métaux. L'exemple de l'extraction du nitrate d'uranyle est celui le plus significatif. On peut résumer l'extraction de l'uranium par le TBP par la réaction suivante [32]:



Le TBP a été également utilisé pour extraire les acides minéraux. Son efficacité d'extraction varie dans l'ordre suivant :  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 > \text{HClO}_4 > \text{HNO}_3 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4$ . Par exemple, l'extraction de l'acide nitrique par le TBP peut être établie par la réaction suivante:



### **d- Dégradation du TBP**

Le TBP est un composé qui se dégrade, soit par vieillissement, soit par chauffage à des températures élevées, soit par la présence de certaines substances inorganiques, tels que les acides. Seules aux températures supérieures à 100 °C, le TBP se décompose en hydrocarbures non saturés et en composés acides du phosphore.

### **e- Influence des impuretés sur la dégradation du TBP [28]**

En général, les gaz, comme les vapeurs d'eau et l'oxygène, ont un effet important sur le taux de décomposition du TBP. La présence des vapeurs d'eau ou de l'azote accroît la formation d'acide. Il a été montré que le barbotage de l'oxygène dans le TBP multiplie également les quantités d'acides formés.

### **f- Purification du TBP**

#### ***TBP commercialisé***

Le TBP commercialisé est purifié par lavage avec une solution de carbonate de sodium à 5% ou avec une solution d'hydroxyde de sodium à 1%, selon la disponibilité des réactifs, et ce, pendant plusieurs heures. Ensuite, il est lavé avec de l'eau bidistillée et séché à pression réduite.

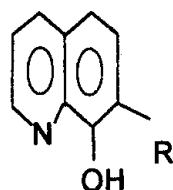
#### **3.2.3.3 Hydro-8-quinoline substitués ( kelex 100 )**

Les hydro-8-quinoline substitués ou oxines sont des réactifs très utilisés en chimie à des fins analytiques. Ils ont été largement utilisés dans l'extraction de nombreux éléments métalliques di ou trivalents. Ils sont très solubles en phase aqueuse [33].

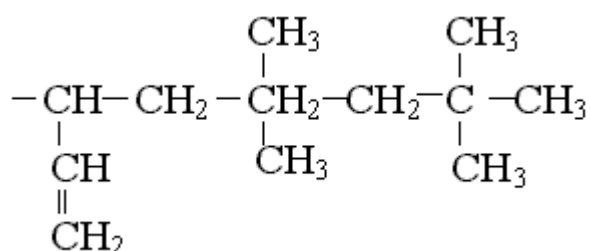
Plusieurs dérivés de l'oxine ayant de pouvoir hydrobes peuvent être synthétisés au laboratoire. Ces produits très insolubles dans l'eau, mais solubles dans des solvants organiques tels que le chloroforme, le benzène, et le kérosène présentant un intérêt majeur en extraction liquide- liquide. L'exemple des ces extractants le plus communément connu et utilisé en hydrométallurgie est le Kelex 100 [34].

### a- Propriétés chimiques du Kelex 100

Le kelex 100 est un agent chélatant très utilisé en analyse. Son application a commencé par l'extraction du gallium des solutions de Bayer. Il a été proposé pour la séparation du germanium des solutions riches en sulfate de zinc [35]. Sa formule développée est la suivante :

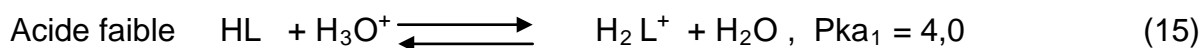


la nature du radicale alkyle R dépend de la période de production du composé. Le kelex 100 commercialisé par Shering après 1976 que nous avons utilisé dans ce travail possède un substituant R donné par :



Demopolous [36] et Marchon [37] , chacun de son côté, ont effectué des analyses d'un échantillon d'un kelex 100 par chromatographie en phase gazeuse couplé à la spectrométrie de masse. La composition chimique du kelex 100, déterminée par ces techniques d'analyse, est donnée au tableau 4.

Des travaux de recherche sur les propriétés acido-basiques du Kelex 100 déterminées dans le système H<sub>2</sub>O-dioxane à 50 % ont montré que ce dernier peut se comporter comme base faible ou acide faible par son atome d'azote ou par sa fonction phénol et ce, selon les réactions suivantes :



Les constantes biphasiques peuvent être déterminées à partir des relations suivantes :

$$K_{a_1} = ([\text{HL}][\text{H}^+]) / [\text{H}_2\text{L}^+] \quad (17)$$

$$K_{a_2} = ([L][H^+])/[HL] \quad (18)$$

### b) Propriétés du Kelex 100 en milieu acide

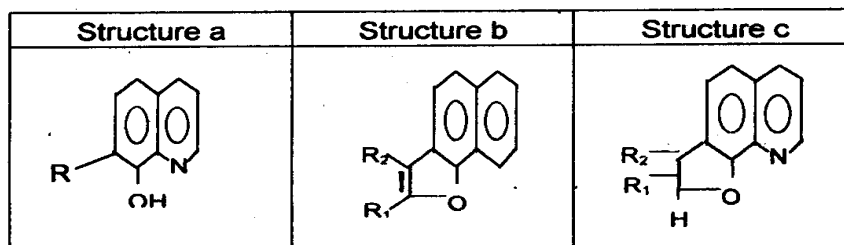
Quand la phase organique ( kelex 100) est mise en contact avec une solution d'acide concentrée, il y a formation de paires d'ions en phase organique. Ainsi, dans le cas de solutions d'acide sulfurique, nous avons:



Ces paires d'ions s'associent pour former des agrégats [12]. Ces micelles sont responsables de la formation d'une troisième phase lorsque la phase organique ( Kelex 100 + kérosène ) a été agitée avec une solution d'acide concentrée. Cette troisième phase peut être supprimée par addition d'un alcool lourd tel que l'octanol ou le décanol en faible quantité.

Tableau 4: Analyse du Kelex 100 par chromatographie en phase gazeuse [36, 37]

Poids Moléculaire	Poids (%)	Structure Moléculaire
145	0,5	a, R=H
197	8,0	b, R=H R <sub>2</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
257	1,0	a, R = -CH <sub>2</sub> CH $\begin{cases} C_2 H_5 \\ C_4 H_9 \end{cases}$
299	82,0	a, R = -CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH $\begin{cases} C_2 H_5 \\ C_4 H_9 \end{cases}$   C H <sub>3</sub>
297	0,5	a, R = -C=CHCH <sub>2</sub> CH $\begin{cases} C_2 H_5 \\ C_4 H_9 \end{cases}$   C H <sub>3</sub>
297	0,5	c, R <sub>1</sub> = -CH <sub>2</sub> CH $\begin{cases} C_2 H_5 \\ C_4 H_9 \end{cases}$ R <sub>2</sub> =CH <sub>3</sub>
295	4,5	b, R <sub>1</sub> = -CH <sub>2</sub> CH $\begin{cases} C_2 H_5 \\ C_4 H_9 \end{cases}$
453	3,0	—



### 3.3 Extraction du gallium, germanium et de l'indium par D<sub>2</sub>EHPA, TBP et kelex 100.

Les trois extractants organiques, à savoir: D<sub>2</sub>EHPA, TBP et kelex 100, détaillés précédemment, ont été choisis, selon leur disponibilité sur le marché algérien, pour

effectuer des tests d'extraction de gallium, de germanium et d'indium dans le travail qui suit en milieu acide.

Dans l'étude de l'extraction du gallium, du germanium et de l'indium par le D<sub>2</sub>EHPA, nous avons examiné l'influence de certains paramètres physico-chimiques, tels que la concentration de l'extractant, le rapport phase organique/ phase aqueuse et le pH de la solution, nous avons appliqué l'algorithme de Yates pour étudier les effets principaux et les effets d'interaction des paramètres, pour terminer avec la détermination de la nature des complexes formés de chaque métal dans les conditions d'extractions considérées.

Peu de travaux de recherche de récupération du gallium, du germanium et de l'indium ont été réalisés en utilisant le kelex 100 comme extractant . A cet égard, nous avons étudié la faisabilité d'extraction de ces métaux par le kelex 100.

En ce qui concerne l'extraction du gallium, du germanium et de l'indium par le TBP, nous avons étudié la performance de cet extractant vis-à-vis de ces métaux. On signale que cet extractant a trouvé une large application industrielle dans la récupération des métaux lourds des divers effluents.

### **3.3.1 Préparation des solutions du gallium, germanium et indium**

Les solutions de gallium, de germanium et d'indium ont été préparées par dissolution des oxydes de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , GeO<sub>2</sub> et In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par l'acide nitrique concentré et à chaud.

Les extractants D<sub>2</sub>EHPA et TBP utilisés sont fournis par Merck, tandis que le Kelex 100 est fourni par Sherex Chemicals (société Américaine) .

En extraction liquide-liquide, l'extractant est généralement dilué dans un solvant inerte qui est souvent une coupe pétrolière comme le kérosène (constitué à 10 % des composés aliphatiques) ou le solvesso (constitué essentiellement de composés aromatiques).

Avec les acides dialkylphosphoriques, le kérosène est considéré comme un diluant inerte non polaire, il constitue un meilleur solvant que le solvesso. On a donc opté tout au long de cette étude pour le kérosène qui est fourni par la raffinerie d'Alger.

#### **3.3.1.1 Caractérisation du kérosène**

le kérosène est une coupe pétrolière qui ne possède aucune affinité pour l'élément à extraire, il a l'avantage de former une phase organique continue, non miscible avec la phase aqueuse . Généralement, il est employé pour solubiliser l'extractant utilisé dans le système d'extraction et pour stabiliser les propriétés physico-chimiques de la phase organique ( viscosité, densité ). Son choix est guidé par un compromis tenant compte des principaux caractères suivants :

- une différence importante de densités des liquides en sa présence, permet une bonne séparation des phases,
- une tension interfaciale élevée pour favoriser le contact entre les phases,
- une faible viscosité pour faciliter l'écoulement,

une température d'inflammation élevée pour éviter les risques d'inflammation,  
 une faible volatilité pour éviter les pertes,  
 une bonne solubilité dans la phase organique.

Les principales caractéristiques du kérosène déterminées à 20 °C sont regroupées dans le tableau 5.

Tableau 5: Caractéristiques du kérosène non traité.

Densité ( kg/m <sup>3</sup> )	Viscosité ( mPas)	Index de réfraction	Point flash (°C)	Point d'aniline (°C)
793	1,31	1,45	54	65

Le kérosène brut fourni par la raffinerie d'Alger a subi au préalable un traitement chimique par l'acide sulfurique dont la méthode est donnée en annexe 1.

#### **- Analyse par spectroscopie infrarouge [26]**

Nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge pour mettre en évidence les types de liaisons dont dispose le kérosène et d'avoir une idée sur les substances susceptibles d'être éliminées et celles qui sont difficilement sulfonables. L'appareil d'analyse est du type IR-FR, de marque Philips. Les cellules utilisées sont en KBr de 0,48 mm d'épaisseur. L'opération d'analyse consiste en un balayage du spectre infrarouge dans la région 4000 à 200 cm<sup>1-</sup>

D'après la littérature [38], le kérosène de la raffinerie d'Alger contient des aromatiques alkylés du type  $\Phi$ - ( C )<sub>n</sub>, des aromatiques non alkylés ainsi que les liaisons du type H=C= et C=C. La figure 6 montre les spectres du kérosène traité par l'acide sulfurique et le carbonate d'ammonium et le kérosène non traité par l'infrarouge.

L'analyse montre que dans le cas du kérosène traité les bandes caractérisant les aromatiques alkylés, du type  $\Phi$ - ( C )<sub>n</sub>, situées à 1609 cm<sup>1-</sup> subissent une diminution d'amplitude ainsi que les liaisons C=C et ce, après avoir attaqué le kérosène brut par l'acide sulfurique concentré. Alors que les aromatiques non alkylés du type  $\Phi$ -H et les liaisons H=C= sont plus récalcitrantes. Une autre observation peut être faite au niveau du rétrécissement de la bande située à 1447 cm<sup>1-</sup> qui caractérise les noyaux benzéniques.

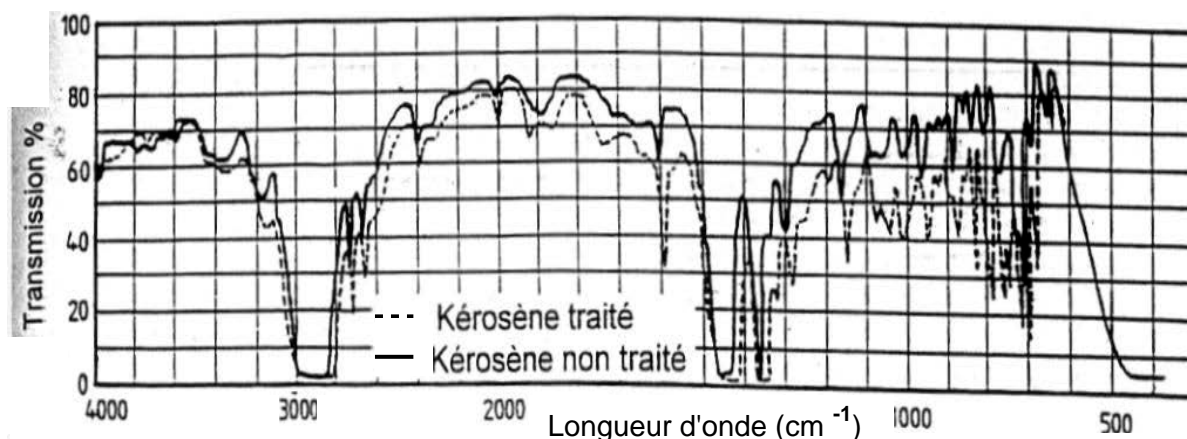


Figure 6: Analyse par infrarouge du kérosène traité et non traité

### 3.3.2 Procédure d'extraction

Deux volumes égaux (25 ml) de phase aqueuse et organique sont introduits dans des récipients à doubles parois thermostatés de 150 ml et agités, dans ces parois circule l'eau chaude provenant d'un bain thermostaté.

### 3.3.3 Etude du procédé d'extraction du gallium, germanium et de l'indium par D<sub>2</sub>EHPA à l'échelle laboratoire

Des travaux de recherche sur l'utilisation d'extractants organophosphorés [38-40] ont montré que le D<sub>2</sub>EHPA peut subir des dégradations avec le temps, surtout lorsqu'il n'est pas stocké dans des conditions adéquates. Sa purification s'avère donc indispensable avant son utilisation. La méthode de purification est donnée en l'annexe 1.

#### 3.3.3.1 Détermination du temps d'équilibre

Des essais d'extraction de gallium, de germanium et d'indium ont été effectués séparément par le D<sub>2</sub>EHPA dilué dans du kérosène traité dans le but de déterminer le temps d'équilibre. Les conditions opératoires d'extraction sont:

[Ga] =  $7,89 \times 10^{-3}$  M, [Ge] =  $0,83 \times 10^{-3}$  M, [In] =  $1,23 \times 10^{-3}$  M, [D<sub>2</sub>EHPA] = 0,50 M (Ces concentrations correspondent aux concentrations initiales de ces métaux dans les résidus de zinc et non dans les solutions de lixiviation), température = 25°C, rapport O/A = 1, pH = 2,0 et le temps de décantation = 10 min.

Les raffinats de gallium, de germanium et d'indium ont été analysés par absorption atomique pour déterminer leurs concentrations résiduelles. Les résultats d'analyses sont illustrés par la figure 7.

A partir de la figure 7, on constate que la durée d'extraction est courte puisqu'au bout de 30 mn, nous atteignons des rendements maximums de 95,38 % pour le gallium, 81,35% pour l'indium et 65,46 % pour le germanium. Après 30 mn, les rendements d'extraction des métaux deviennent constants.

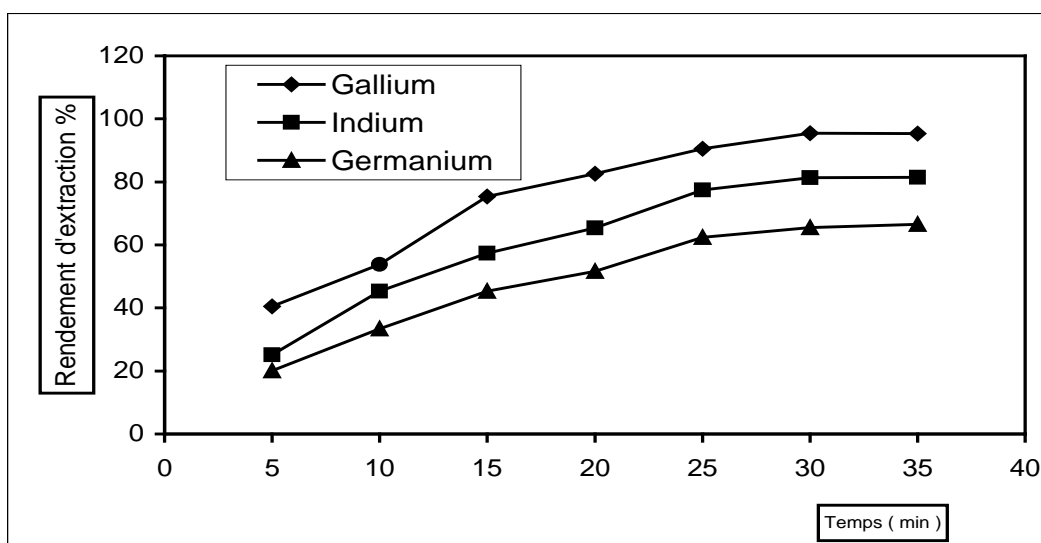


Figure 7 : Détermination du temps d'équilibre d'extraction du Ga, Ge et In.

### 3.3.3.2 Etude de l'influence des paramètres d'extraction

L'objectif de cette étude est d'évaluer l'influence de ces paramètres ( le rapport  $O_{org}/A_{aq}$  , le pH initial de la solution et la concentration en extractant) ainsi que leurs interactions sur l'extraction de gallium, de germanium et d'indium. Pour accomplir ce travail, nous utilisons deux types d'études:

- l' étude paramétrique
- l' étude par le plan factoriel

Le principe de la première étude consiste à effectuer des essais d'extraction dans un domaine expérimental défini en faisant varier un paramètre et en maintenant les autres fixes. Les paramètres considérés sont : le rapport O/A, pH de la solution et la concentration de l'extractant.

#### **a- Influence du rapport $O_{org}/A_{aq}$**

La Figure 8 illustre la détermination des rendements d'extraction en fonction de la variation du rapport  $O_{org}/A_{aq}$  . Cette variation de  $\frac{1}{4}$  à 1 provoque l'augmentation des rendements d'extraction de 66,87 à 95,28 % pour le gallium et de 33,56 à 61,33 % pour le germanium et de 55,36 % à 81 % pour l'indium. Au-delà du rapport 1, l'augmentation des rapports n'a aucun effet sur les rendements d'extraction.

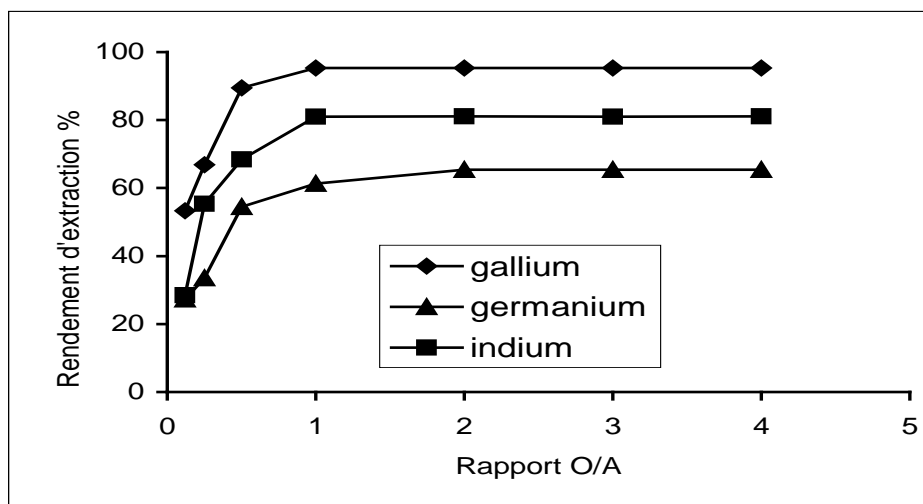


Figure 8 : Influence du rapport  $O_{org}/A_{aq}$  sur l'extraction du Ga, Ge et In.

### **b - Influence du pH de la solution**

La variation des rendements en gallium, en germanium et en indium en fonction du pH de la solution est illustrée par la figure 9, qui montre que la variation du pH de 0,5 à 2 fait passer les rendements d'extraction du gallium de 20,50 à 95,25 %, du germanium de 10,30 à 80,92 % et de l'indium de 5,30 à 65,40 %. Au-delà du pH 2, les rendements d'extraction diminuent. Ceci pourrait être expliqué par le fait que dans l'intervalle (0,50-2,00) la réaction d'extraction dans ces conditions est régie par la réaction d'échange cationique dans laquelle les protons sont libérés, et d'autre part l'augmentation du pH provoque l'apparition d'autres espèces ( $Ga(OH)_3$ ,  $In(OH)_3$  et  $Ge(OH)_4$ ), moins extractibles par  $D_2EHPA$  [41].

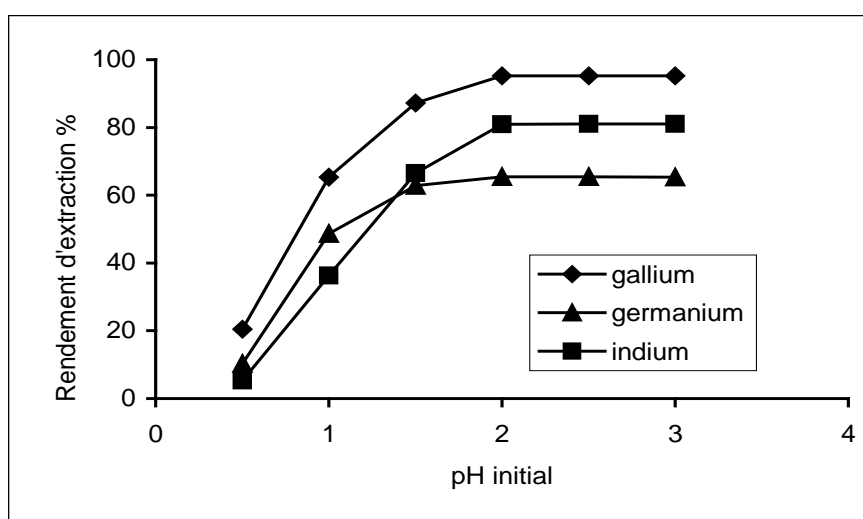


Figure 9 : Influence du pH initial de la solution

### c- Influence de la concentration du D<sub>2</sub>EHPA

L'effet de la concentration du D<sub>2</sub>EHPA sur les rendements d'extraction du gallium, du germanium et de l'indium a été examiné sur différentes concentrations en extractant (0,10 M à 0,50 M). La figure 10 montre qu'avec 0,30 M, nous atteignons le maximum de rendements d'extraction. Au-delà de cette concentration, les rendements d'extraction ne varient pas en fonction de l'augmentation de la concentration du D<sub>2</sub>EHPA. Ces résultats sont en accord avec travaux de Milaylov [42].

A partir des résultats obtenus, nous relevons les effets significatifs du pH, de la concentration de l'extractant et du rapport O/A sur le taux d'extraction des métaux étudiés.

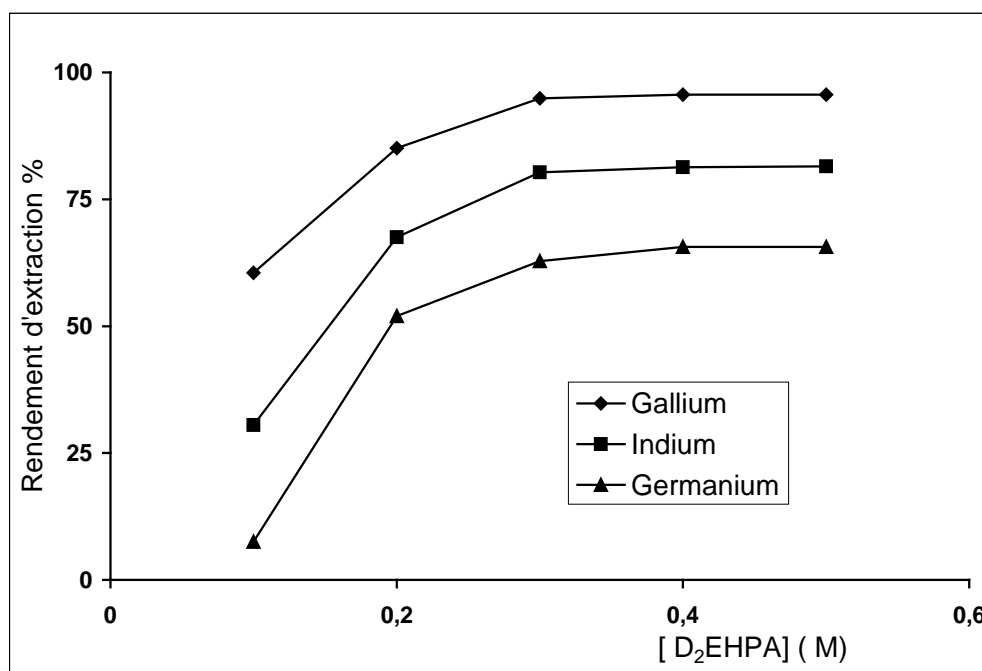


Figure 10: Influence de la concentration en extractant.

#### 3.3.3.3 Etude par plan factoriel [43]

L'étude par plan factoriel consiste à élaborer un programme fixant le nombre et les conditions opératoires des essais à réaliser.

La planification des expériences a été réalisée en adoptant le plan factoriel à deux niveaux des trois variables étudiées. La méthode consiste à fixer les valeurs minimales et maximales des paramètres et à programmer huit essais correspondant au nombre total de combinaisons des deux niveaux de trois variables. Le domaine expérimental est délimité par les arrêtes d'un cube dont chacun des sommets correspond aux conditions expérimentales d'un essai.

Le domaine expérimental de variation des paramètres a été fixé en nous basant sur les résultats de l'étude paramétrique ( tableau 6).

Tableau 6: Domaine de variation des paramètres pour le plan d'expériences

Paramètres	Niveau inférieur	Niveau supérieur
pH de la solution	0,50	2,00
Rapport O/A	0,25	1,00
Concentration de D <sub>2</sub> EHPA	0,10	0,50

Pour simplifier l'exploitation des résultats, les variables réelles sont remplacées par des variables centrées qui sont calculées à l'aide des relations suivantes:

$X_1$  : variable centrée réduite correspondant au pH de la solution

$$X_1 = \frac{(pH - pH_m)}{\Delta pH} \quad (20)$$

$X_2$  : variable centrée réduite correspondant au rapport O/A noté par R

$$X_2 = \frac{(R - R_m)}{\Delta R} \quad (21)$$

$X_3$  : variable centrée réduite correspondant à la concentration de D<sub>2</sub>EHPA notée par C.

$$X_3 = \frac{(C - C_m)}{\Delta C} \quad (22)$$

avec :

Paramètres	Valeurs
$pH_m = \frac{(pH_{sup} + pH_{inf})}{2}$	1,25
$R_m = \frac{(R_{sup} + R_{inf})}{2}$	0,63
$C_m = \frac{(C_{sup} + C_{inf})}{2}$	0,30
$\Delta pH = \frac{(pH_{sup} - pH_{inf})}{2}$	0,75
$\Delta R = \frac{(R_{sup} - R_{inf})}{2}$	0,75
$\Delta C = \frac{(C_{sup} - C_{inf})}{2}$	0,20

Le domaine expérimental est décrit par un cube centré à l'origine des axes à trois dimensions correspondant aux variables réduites  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$  ( Figure 11).

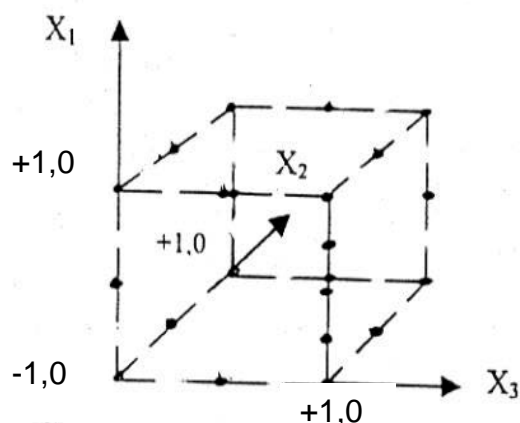


Figure 11 : Domaine expérimental avec les coordonnées réduites

Dans la présente étude, le rendement d'extraction du gallium, du germanium et de l'indium est représenté par une fonction polynomiale notée par Y du 1<sup>er</sup> ordre en  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$ , car les variations des rendements d'extraction des métaux en fonction de chaque paramètre sont linéaires.

$$Y = A_0 + A_1X_1 + A_2X_2 + A_3X_3 + A_{12}X_1X_2 + A_{13}X_1X_3 + A_{23}X_2X_3 + A_{123}X_1X_2X_3 \quad (23)$$

avec :

$A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$  : effets principaux des paramètres étudiés

$A_{12}$ ,  $A_{23}$  et  $A_{13}$  : effets d'interaction de deux paramètres

$A_{123}$  : effet d'interaction de trois paramètres.

Les conditions opératoires des essais programmés par le plan factoriel  $2^3$  sont données au tableau 7.

Tableau 7: Essais programmés par le plan factoriel  $2^3$ .

Essai	Coordonnées centrées réduites			Coordonnées réelles		
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	pH	R	C
N°						
1	- 1	- 1	- 1	0,50	0,25	0,10
2	+1	- 1	- 1	2,00	0,25	0,10
3	- 1	+1	- 1	0,50	1,00	0,10
4	+1	+1	- 1	2,00	1,00	0,10
5	- 1	- 1	+1	0,50	0,25	0,50
6	+1	- 1	+1	2,00	0,25	0,50
7	- 1	+1	+1	0,50	1,00	0,50
8	+1	+1	+1	2,00	1,00	0,50

Pour étudier l'influence des paramètres considérés, à savoir : le pH de la solution, le rapport O/A et la concentration de l'extractant, par le plan factoriel, on a utilisé la méthode de Yates [44] donnée en annexe 2. L'équation (23) a été utilisée pour déterminer les termes  $A_i$ ,  $B_i$  et  $C_i$  du gallium, du germanium et d'indium.

**- Effets principaux et effets d'interaction du gallium**

Les effets principaux et les effets d'interaction de l'extraction du gallium sont donnés dans le tableau 8.

Tableau 8: Effets principaux et d'interaction sur les rendements d'extraction du gallium.

Effets principaux	Rendement moyen d'extraction du gallium %		Effets d'interaction	Rendement moyen d'extraction du gallium %	
	Niveau sup.	Niveau inf.		Niveau sup.	Niveau inf.
-	Niveau sup.	Niveau inf.	-	Niveau sup.	Niveau inf.
pH	54,36	41,52	pH- R	51,71	44,17
R	50,34	45,53	pH- Conc.	54,51	41,37
Conc.	81,83	13,98	R- C	47,84	48,02
			pH- Conc.-R	42,81	53,07

Les calculs des termes  $A_i$  de l'équation (23) par la méthode de Yates, correspondant à l'extraction du gallium, sont regroupés dans le tableau 9.

Tableau 9: Calculs des termes  $A_i$  pour l'extraction du gallium.

Essai	Réponse (%)	Colonne (1)	Colonne (2)	Colonne (3)	Diviseur	$A_i$	Identification
1	20,60	23.10	56.20	383,52	8	47,94	$A_0$
2	2,50	33.10	327,32	51,38	4	12,85	$X_1$
3	7,80	159,06	-0.60	19,20	4	4,80	$X_2$
4	25,30	168,26	51,98	30,14	4	7,54	$X_1X_2$
5	65,17	-18.10	10.00	271,12	4	67,78	$X_3$
6	93,89	17.50	9,20	51,38	4	12,85	$X_1X_3$
7	72,50	28,72	35.60	-0,80	4	-0,20	$X_2X_3$
8	95,76	23,26	-5,46	-41,06	4	-10,27	$X_1X_2X_3$

L'équation (23) devient :

$$Y = 47,94 + 12,85 X_1 + 4,80 X_2 + 67,78 X_3 + 7,54 X_1X_2 + 12,38 X_1X_3 - 0,20 X_2X_3 - 10,27 X_1X_2X_3 \quad (24)$$

**- Effets principaux et effets d'interaction du germanium**

Les valeurs des effets principaux et les effets d'interaction de l'extraction du germanium sont données au tableau 10.

Tableau 10: Valeurs des effets principaux et d'interaction sur les rendements d'extraction du germanium.

Effets principaux	Rendement moyen du germanium %		Effets d'interaction	Rendement Moyen du germanium %	
	Niveau sup.	Niveau inf.		Niveau sup.	Niveau inf.
-	Niveau sup.	Niveau inf.	-	Niveau sup.	Niveau inf.
pH	38,19	25,21	pH-R	34,34	29,07
R	34,17	29,23	pH- Conc.	36,10	27,31
Conc.	55,30	8,10	R- Conc.	31,05	32,36
			PH- C- R	29,97	33,44

Les calculs des termes  $B_i$  par la méthode de Yates, correspondant à l'extraction du germanium, sont regroupés au tableau 11.

Tableau 11: Calculs des termes  $B_i$  pour l'extraction du germanium.

Essai	Réponse (%)	Colonne (1)	Colonne (2)	Colonne (3)	Diviseur	$B_i$	Identification
1	7,25	9,95	32,39	253,60	8	31,70	$B_0$
2	2,70	22,44	221,21	51,94	4	12,99	$X_1$
3	4,75	106,98	8,39	19,70	4	4,93	$X_2$
4	17,69	144,23	43,55	21,08	4	5,27	$X_1X_2$
5	43,50	-4,55	12,45	188,82	4	47,21	$X_3$
6	63,48	12,94	7,25	35,16	4	8,79	$X_1X_3$
7	45,33	19,98	17,49	-5,20	4	-1,30	$X_2X_3$
8	68,90	23,57	3,59	-13,90	4	-3,48	$X_1X_2X_3$

L'équation (23) devient :

$$Y = 31,70 + 12,99 X_1 + 4,93 X_2 + 47,21 X_3 + 5,27 X_1X_2 + 8,79 X_1X_3 - 1,30 X_2X_3 - 3,48 X_1X_2X_3 \quad (25)$$

**- Effets principaux et effets d'interaction d'indium**

Les valeurs des effets principaux et les effets d'interaction de l'extraction de l'indium sont regroupées dans le tableau 12.

Tableau 12: Valeurs des effets principaux et d'interaction sur les rendements d'extraction de l'indium.

Effets principaux	Rendement d'extraction	moyen de l'indium %	Effets d'interaction	Rendement d'extraction	moyen de l'indium %
-	Niveau sup.	Niveau inf.	-	Niveau sup.	Niveau inf.
pH	33,77	73,12	pH-R	24,80	27,25
Rap	30,82	25,95	pH-Conc.	29,72	22,32
Conc.	42,96	9,09	R – Conc.	28,02	24,03
			pH-C-R	27,26	24,79

Les calculs des termes  $C_i$  par la méthode de Yates, correspondant à l'extraction de l'indium, sont regroupés dans le tableau 13.

Tableau 13: Calculs des termes  $C_i$  pour l'extraction de l'indium.

Essai	Réponse (%)	Colonne (1)	Colonne (2)	Colonne (3)	Diviseur	$C_i$	Identification
1	4,50	22,0	36,35	209,20	8	26,15	$C_0$
2	17,50	14,35	172,85	60,96	4	15,24	$X_1$
3	5,60	81,78	16,15	1,64	4	0,41	$X_2$
4	8,75	91,07	44,81	-10,80	4	-2,70	$X_1X_2$
5	29,45	13,0	-7,65	136,50	4	34,13	$X_3$
6	52,33	3,15	9,29	28,66	4	7,17	$X_1X_3$
7	34,57	22,88	-9,85	16,94	4	4,24	$X_2X_3$
8	56,50	21,93	-0,95	-8,90	4	-2,23	$X_1X_2X_3$

L'équation (23) devient :

$$Y = 26,15 + 15,24 X_1 + 0,41 X_2 + 34,13 X_3 - 2,70 X_1X_2 + 7,17 X_1X_3 + 4,24 X_2X_3 - 2,23 X_1X_2X_3 \quad (26)$$

Les résultats des calculs des effets principaux et d'interaction des paramètres d'extraction ( pH, rapport O/A et concentration du  $D_2EHPA$  ) sur l'extraction du gallium, du germanium et de l'indium montrent que:

l'effet du niveau supérieur ( pH = 2,00 ) du paramètre pH a donné des rendements d'extraction moyen importants pour le gallium et le germanium ( 54,36 % et 38,19 %) et d'un degré moins pour l'indium ( 33,77) par rapport à celui du niveau inférieur ( pH = 0,50 M) .

l'effet du niveau haut (  $R=1$  ) du paramètre rapport O/A a fourni un rendement d'extraction moyen pour gallium ( 50,34 %) qui est légèrement supérieur à celui du germanium ( 34,17 %) et à l'indium ( 30,82 %) par rapport à celui du niveau inférieur (  $R= \frac{1}{4}$  ),

l'effet du niveau haut (  $[D_2EHPA] = 0,50$  M du paramètre concentration en extractant a fourni un rendement très important pour le gallium ( 81,83 %) et moins pour le germanium ( 55,30 %) et l'indium ( 42,96 %) par rapport à celui du niveau inférieur (  $[D_2EHPA] = 0,10$  M ),

l'effet du niveau supérieur (  $pH = 2,00$  et Rapport O/A= 1) a montré que l'interaction des paramètres pH-rapport O/A augmentent le rendement moyen d'extraction du gallium ( 51,71 %) par rapport au germanium 34,34 %) et à l'indium ( 24,80 %) dont l'interaction est significative.

la même remarque peut être formulée de l'interaction du pH – concentration en extraction où le rendement moyen d'extraction du gallium (54,51%) est important par rapport au germanium ( 36,10 %) et à l'indium (29,72 %).

l'interaction du pH- concentration en extractant aux niveaux supérieurs et inférieur est sans intérêt pour les trois métaux ( interaction non significative),

l'interaction entre les 03 paramètres; pH-rapport O/A-concentration en extractant en même temps au niveau inférieur (  $pH = 0,50$ , rapport O/A =  $\frac{1}{4}$  et  $[D_2EHPA] = 0,10$  M ) permet l'obtention d'un rendement moyen pour le gallium et légèrement faible pour le germanium comparativement aux conditions du niveau supérieur (  $pH=2,00$ , rapport O/A=1 et  $[D_2EHPA] = 0,50$  M).

On peut conclure que l'évaluation de l'influence des paramètres d'extraction du gallium, du germanium et de l'indium par  $D_2EHPA$  dans le domaine expérimental est donnée comme suit par ordre d'importance:

Concentration en  $D_2EHPA$  > pH > Rapport O/A. ( par rapport aux effets principaux )

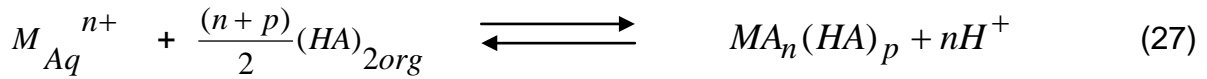
Pour les effets d'interaction des paramètres deux à deux , l'ordre d'importance est donné comme suit :

pH de la solution – Concentration en extractant ( niveau supérieur ) > pH de la solution – Rapport O/A- Concentration en extractant ( niveau inférieur ) > pH de la solution – Rapport O/A ( niveau supérieur).

#### **3.3.3.4 Etude de la réaction d'extraction des métaux**

##### **a) Détermination de la nature du complexe extrait**

Lorsque nous considérons que l'extractant et le complexe organométallique sont les seules espèces présentes dans la phase organique et que l'ion métallique dans la phase aqueuse n'est ni hydrolysé, ni complexé, certains travaux de recherche ont étudié l'extraction des éléments bivalents ou plus par le  $D_2EHPA$  dilué dans le kérosène et ont proposé le mécanisme d'équilibre suivant [45-47]:



avec n : le nombre de protons échangés dans la réaction d'extraction  
 p : le nombre de molécules d'extractant engagés dans la réaction.  
 (HA)<sub>2</sub> : l'extractant sous forme dimère.  
 M : le métal, soit le gallium, germanium ou indium.

La constante d'équilibre d'extraction  $K_{ex}$  a pour expression suivante :

$$K_{ex} = \frac{[MA_n(HA)_p]_{org} [H^+]_{aq}^n}{[M^{n+}]_{aq} [HA]_{2org}^{(n+p)/2}} \quad (28)$$

d'où le coefficient de distribution "CD" s'écrit :

$$CD = K_{ex} \frac{[HA]_{2org}^{(n+p)/2}}{[H^+]_{aq}^{+n}} \quad (29)$$

La forme logarithmique de l'équation précédente est :

$$\text{Log}CD = \log K_{ex} + \frac{(n+p)}{2} \log[HA]_2 + npH \quad (30)$$

En portant log CD en fonction du pH d'équilibre, les autres facteurs maintenus constants, nous obtenons une droite dont la pente représente le nombre de protons échangés dans la réaction, puis en portant log CD en fonction de log[HA], nous obtenons, de même p qui est le nombre de molécules d'extractants engagés dans la même réaction d'extraction. Nous déterminons ainsi la forme du complexe extrait.

### **b) Nature du complexe extrait de l'indium**

#### **- Variation de log CD avec l'acidité de la phase aqueuse**

Les résultats expérimentaux concernant la détermination de n sont donnés au tableau 14 et représentées par les figures 12 et 13. Rappelons que  $[HA]_{libre} = [HA]_{total} - [HA]_{complexé}$  et  $[HA]_{complexé}$  est faible devant  $[HA]_{total}$  et [HA] est sous forme de dimère dans le kérosène [38].

Tableau 14: Equations des droites de régression des figures 13 et 14

[ D <sub>2</sub> EHPA ] en M	Equations des droites	Valeurs de n
0,10	$\log CD = 1,02 \text{ pH} - 0,664$	1,02
0,20	$\log CD = 1,46 \text{ pH} - 0,549$	1,46
0,30	$\log CD = 2,99 \text{ pH} - 1,43$	2,99 = 3
0,40	$\log CD = 2,03 \text{ pH} - 1,49$	2,03

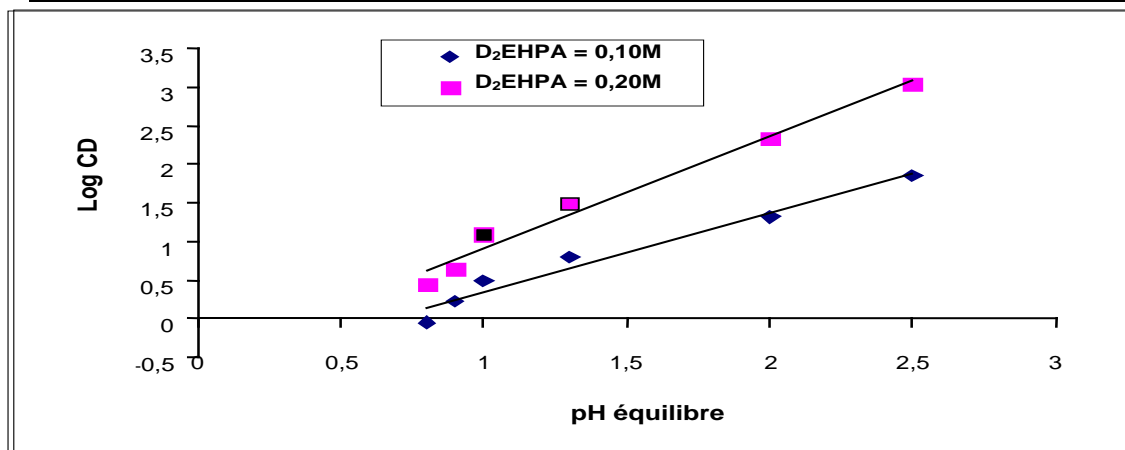


Figure 12: Détermination du nombre de protons échangés 'n' lorsque [D<sub>2</sub>EHPA] = 0,10 M et 0,20 M.

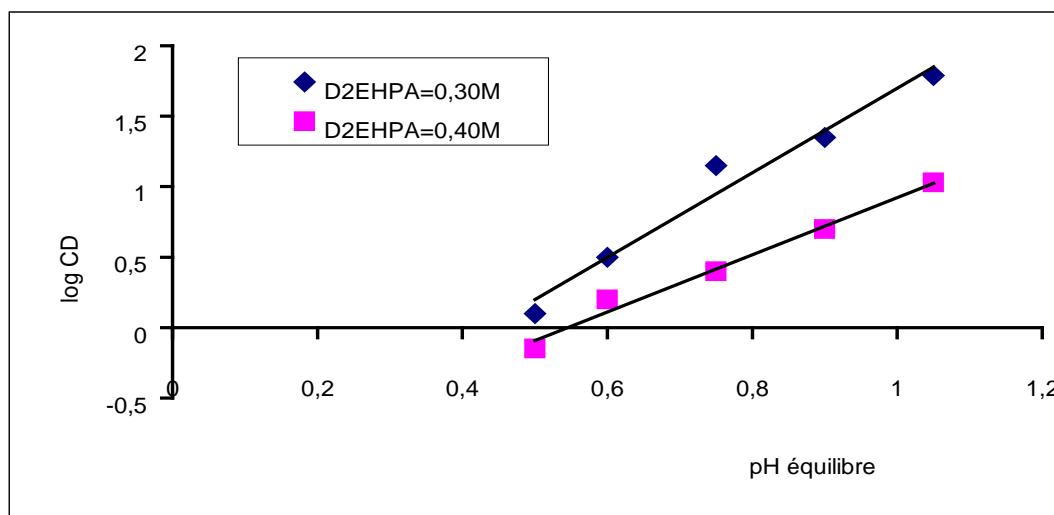


Figure 13: Détermination du nombre de protons échangés 'n' lorsque [D<sub>2</sub>EHPA] = 0,30M et 0,40 M.

A partir des ces résultats, on remarque que la valeur n varie en fonction de la concentration de l'extractant. La valeur de 'n' a atteint 3 quand la concentration de l'extractant est de 0,30M. Au-delà de cette concentration, cette valeur diminue ceci peut être expliqué par le fait que l'extractant sera polymérisé dans ces conditions considérées[48].

**- Variation de log CD en fonction de log [D<sub>2</sub>EHPA]**

La variation de log CD en fonction du log [ D<sub>2</sub>EHPA] est une droite de pente égale à 3,50 (Figure 14). A cet effet, les coefficients stœchiométriques de la réaction (35) deviennent n = 3 et p = ½. La constante de l'extraction du complexe qui est égale à 3,72.10<sup>-5</sup> l/ mol.

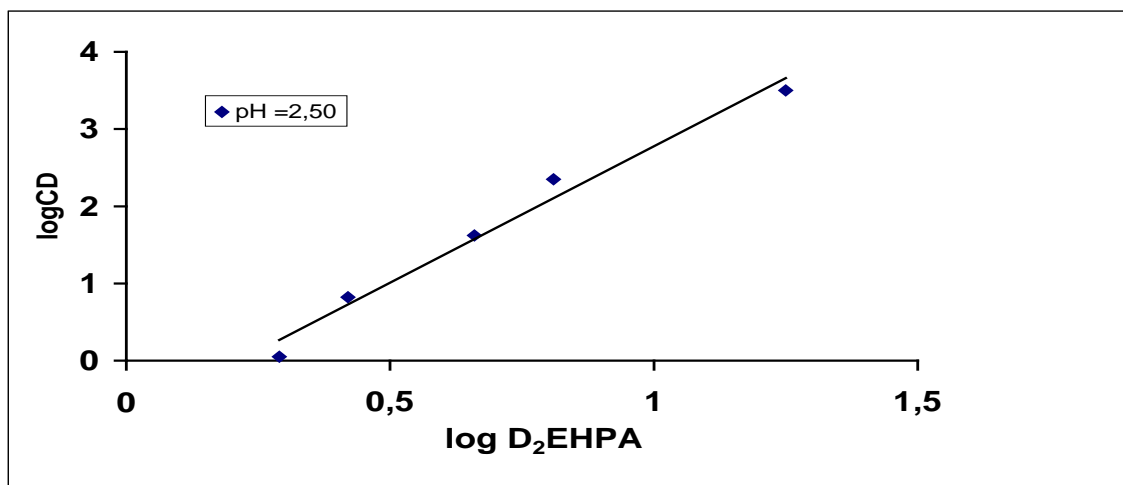
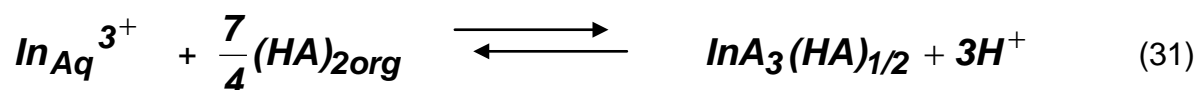


Figure 14 : Variation de log CD en fonction de log D<sub>2</sub>EHPA

Ainsi, la réaction d'extraction de l'indium par D<sub>2</sub>EHPA qui est noté par HA peut s'écrire :



La nature de l'espèce extraite est de la forme InA<sub>3</sub>(HA)<sub>1/2</sub>.

**c) Nature du complexe extrait du gallium**

**- Variation de log CD avec l'acidité de la phase aqueuse**

Aux concentrations constantes du D<sub>2</sub>EHPA : 0,10 M, 0,20 M, 0,30 M, 0,40 M, les valeurs de n et les équations des droites obtenues sont regroupées le tableau 15 et représentées par les figures 15 et 16.

Tableau 15: Détermination des valeurs de n.

[ D <sub>2</sub> EHPA ] en M	Equations des droites	Valeurs de n
0,10	log CD = 1,72 pH – 0,62	1,7
0,20	log CD = 2,70 pH – 2,40	2,70
0,30	log CD = 3,00 pH – 2,67	3,00
0,40	log CD = 3,06 pH – 3,97	3,06

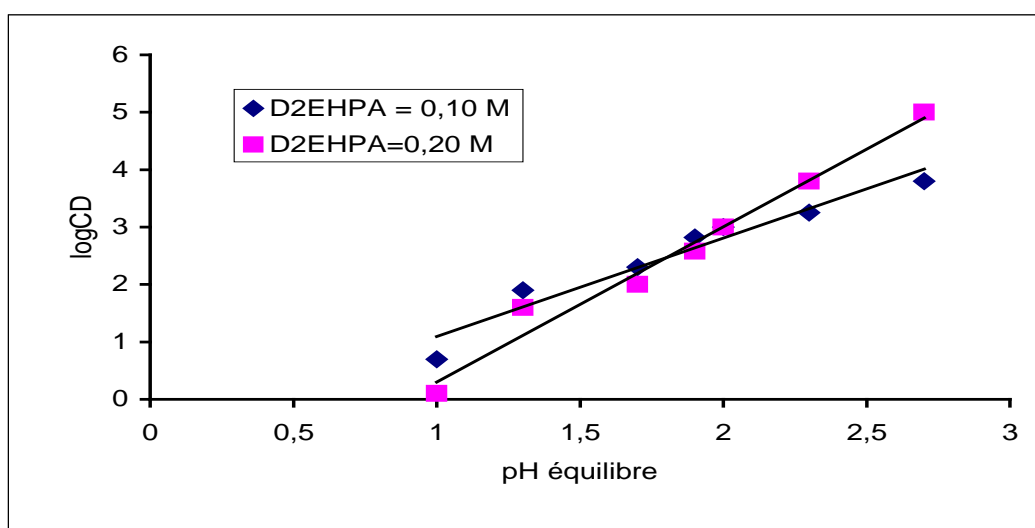


Figure 15: Détermination du nombre de protons échangés 'n' lorsque  $[D_2EHPA] = 0,10$  et  $0,20$  M.

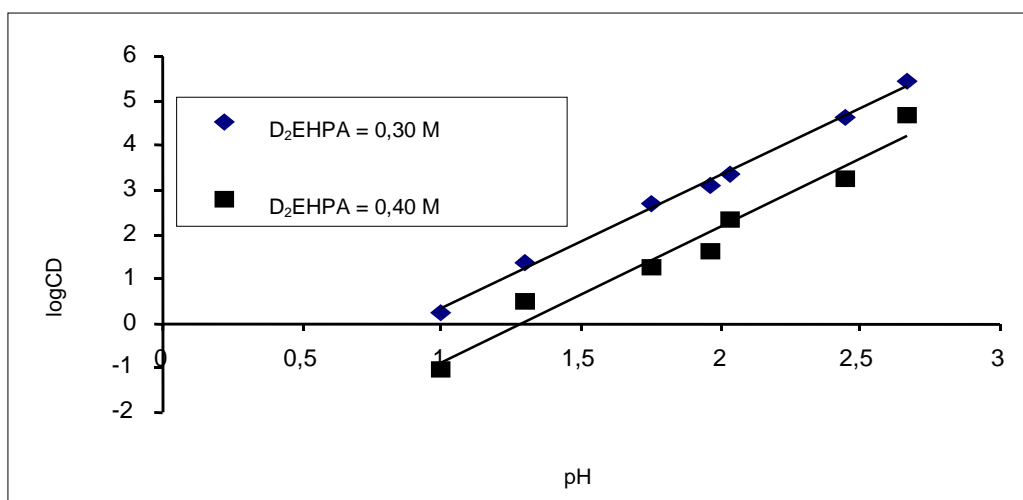


Figure 16: Détermination du nombre de protons échangés 'n' lorsque  $[D_2EHPA] = 0,30$  et  $0,40$  M.

#### - Variation de $\log CD$ en fonction de $\log [D_2EHPA]$

La variation de  $\log CD$  en fonction du  $\log [D_2EHPA]$  est une droite de pente égale à 4,01 (Figure 17). A cet effet, les coefficients stœchiométriques de la réaction (35) deviennent  $n = 2,87 \sim 3$  et  $p = 1$ . La constante de l'extraction du complexe qui est égale à  $0,52 \cdot 10^{-2}$  l/ mol a été comparée à celle citée dans les travaux de recherche réalisés par Acharya et Nayak [49] et Katsutoshi Inoue et coll. [50].

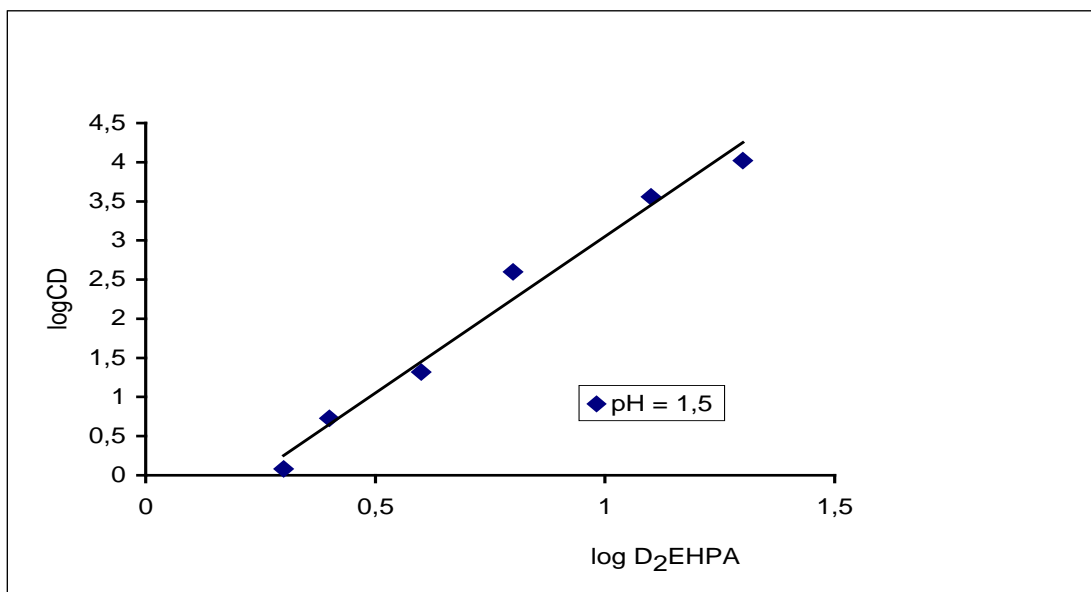
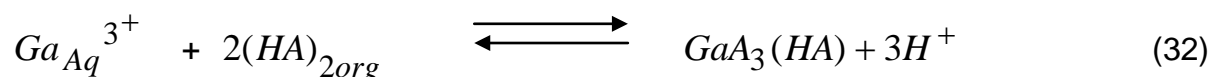


Figure 17: Variation de log D= f(log D<sub>2</sub>EHPA).

Ainsi, la réaction d'extraction du gallium par D<sub>2</sub>EHPA , noté par HA, peut s'écrire :



La nature de l'espèce extraite est de la forme GaA<sub>3</sub>(HA) .

### c) Nature du complexe extrait du germanium

#### - Variation de log CD avec l'acidité de la phase aqueuse

Aux concentrations constantes du D<sub>2</sub>EHPA : 0,10 M, 0,20 M, 0,30 M, 0,40 M, les valeurs de n et les équations des droites obtenues sont données au tableau 16 et représentées par les Figures 18 et 19.

Tableau 16: Détermination des valeurs de n.

[D <sub>2</sub> EHPA] en M	Equations des droites	Valeurs de n
0,10	log CD = 1,26 pH – 0,88	1,26
0,20	log CD = 1,31 pH – 0,60	1,31
0,30	log CD = 3,16 pH – 2,29	3,16
0,40	log CD = 3,92 pH – 3,03	3,92 ~ 4

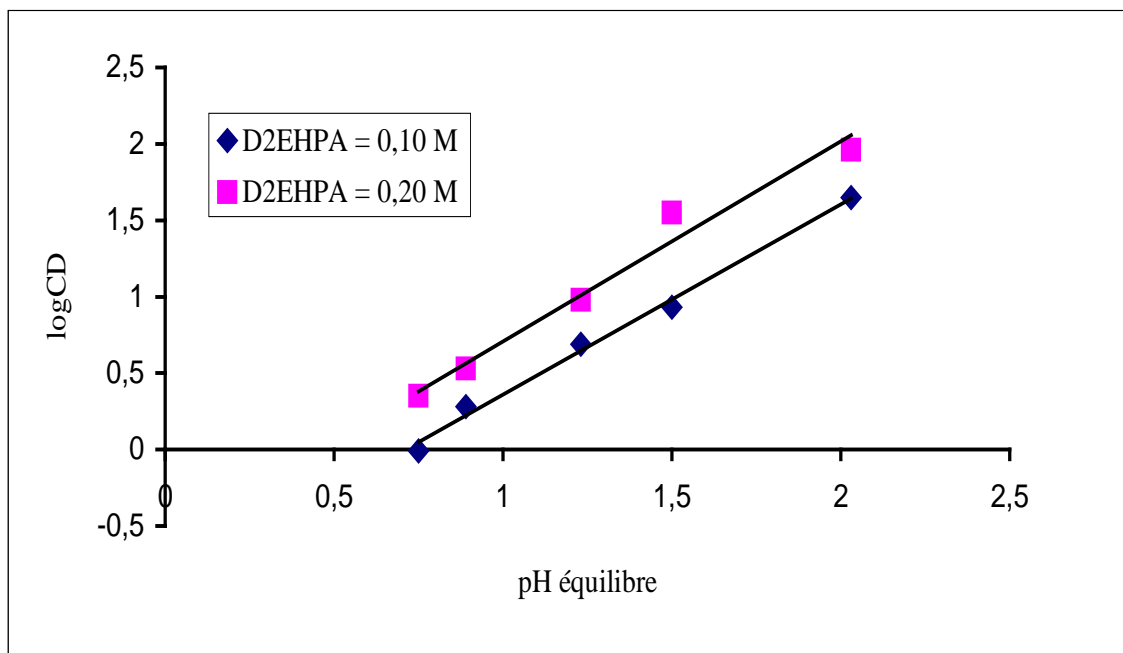


Figure 18: Détermination du nombre de protons échangés 'n' lorsque  $D_2EHPA = 0,10\text{ M}$  et  $0,20\text{ M}$ .

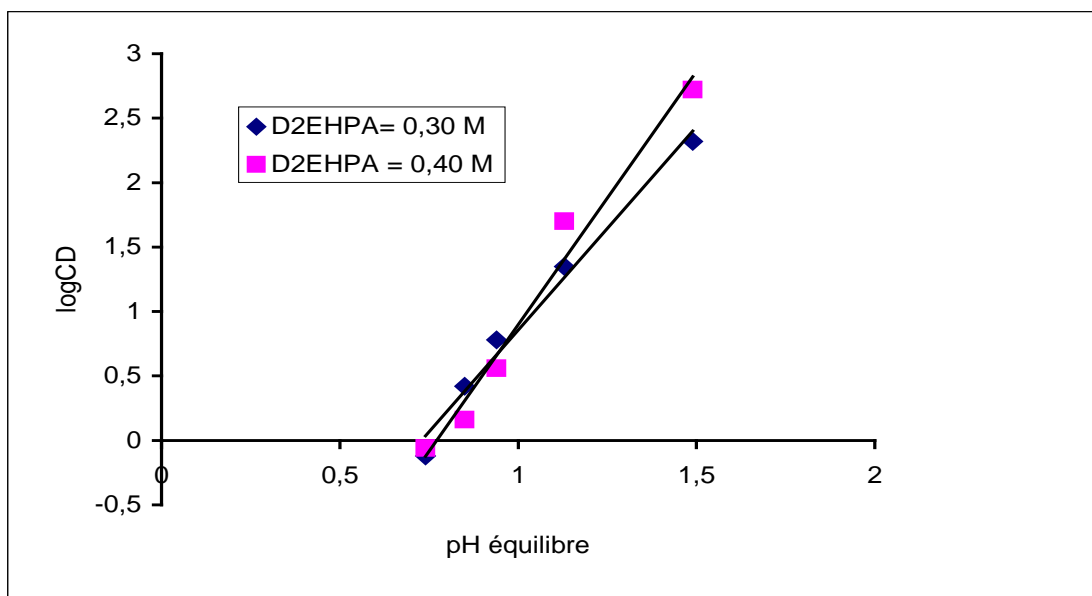


Figure 19: Détermination du nombre de protons échangés 'n' lorsque  $D_2EHPA = 0,30\text{ M}$  et  $0,40\text{ M}$ .

**- Variation de log CD en fonction de log [D<sub>2</sub>EHPA]**

La variation de log CD en fonction du log [ D<sub>2</sub>EHPA ] est une droite de pente égale à 4,01 (Figure 20). A cet effet, les coefficients stœchiométriques de la réaction (35) deviennent n = 3,92 ~ 4 et p = 0,5.

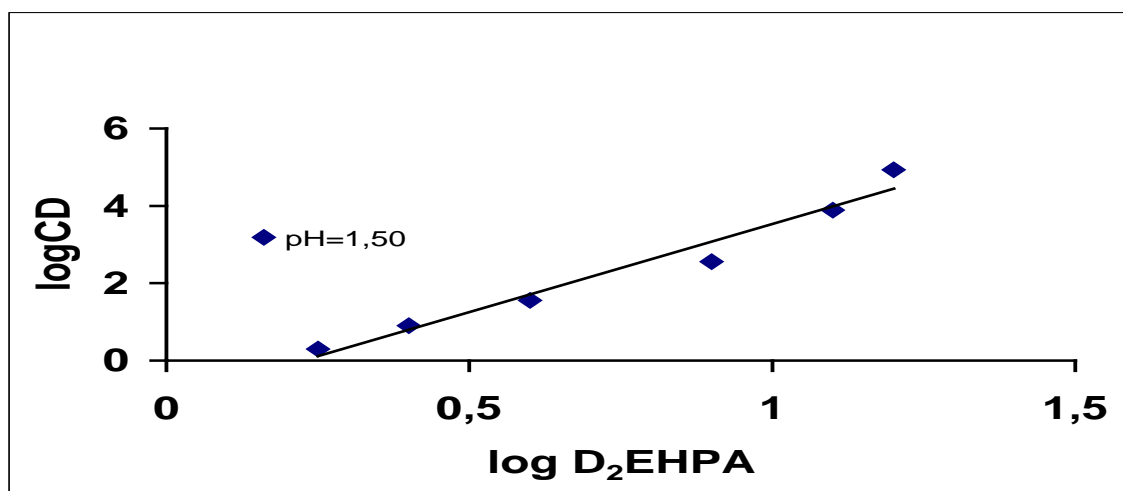
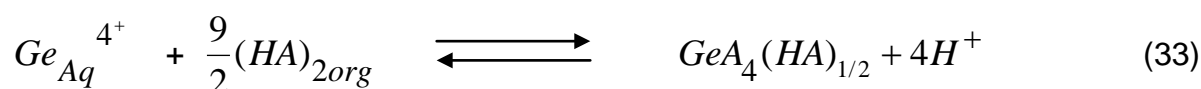


Figure 20: Variation de log D= f (l og D<sub>2</sub>EHPA)

Ainsi, la réaction d'extraction du germanium par D<sub>2</sub>EHPA qui est noté par HA peut s'écrire:



La nature de l'espèce extraite est de la forme GeA<sub>4</sub>(HA) .

Le tableau 17 regroupe la comparaison entre les résultats des constantes K<sub>ex</sub> d'extraction du gallium, du germanium et d'indium calculées à 20 °C avec les valeurs des constantes d'extraction d'autres travaux de recherche [51-53].

Tableau 17: Comparaison entre les constantes d'extraction calculées et celles de la littérature.

Réactions d'extraction des métaux	Constantes d'extraction K <sub>ex</sub> ( mol/L)	Constantes de la littérature	Conditions opératoires
$In_{Org}^{3+} + 7/4 (HA)_2 \rightleftharpoons InA_3 (HA)_{1/2} Org + 3 H^+$	$3,72 \cdot 10^{-5}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$ [51]	Milieu : sulfurique Diluant : kérosène
$Ga_{Org}^{3+} + 2 (HA)_2 \rightleftharpoons GaA_3 (HA)_{Org} + 3 H^+$	$0,52 \cdot 10^{-2}$	0,114 [52-54]	Milieu : sulfurique Diluant : hexane
$Ge_{Org}^{4+} + 9/2 (HA)_2 \rightleftharpoons GeA_4 (HA)_{Org} + 4 H^+$	$0,35 \cdot 10^{-2}$	$0,72 \cdot 10^{-2}$ [55]	Milieu : sulfurique Diluant : kérosène

L'analyse des valeurs des constantes d'extraction du gallium, du germanium et de l'indium a permis de conclure que le complexe du gallium est plus stable par rapport à ceux du germanium et de l'indium. Ce dernier est plus extractible en milieu nitrique qu'en milieu sulfurique.

A la fin de l'étude d'extraction du gallium, du germanium et de l'indium par le D<sub>2</sub>EHPA dilué dans le kérosène traité, nous avons tracé la variation des nombres de protons échangés au cours de l'extraction des métaux en fonction de la concentration de l'extractant. Cette variation est représentée par la figure 21.

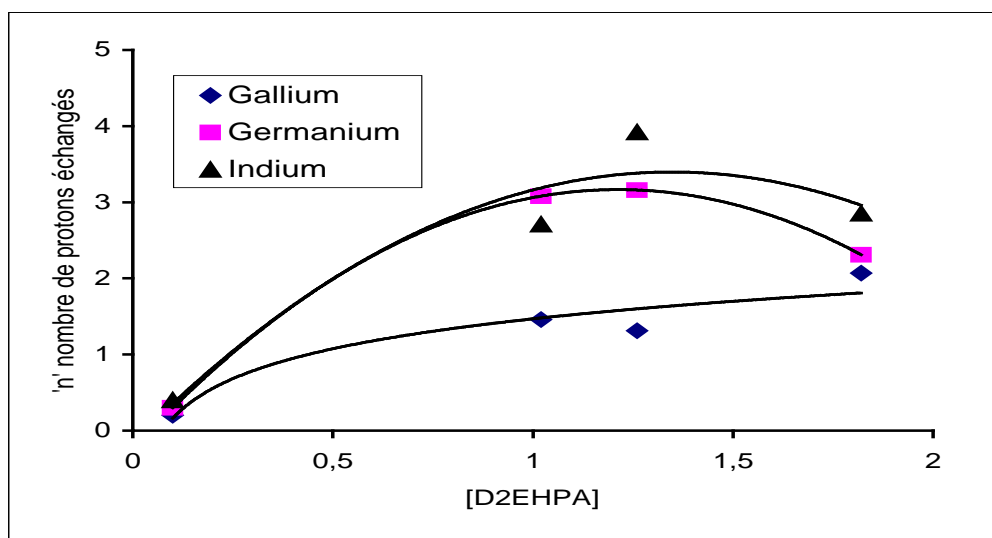


Figure 21: Variation de 'n' en fonction de la concentration du D<sub>2</sub>EHPA.

A partir des résultats de la figure 21, nous remarquons que le nombre de protons échangés varie en fonction de l'extractant D<sub>2</sub>EHPA dilué dans le kérosène. Il peut atteindre 4 (cas du germanium) lorsque la concentration de l'extractant est de 0,40M où l'extractant dans ce cas est sous forme de dimère. Cet extractant pourrait changer sa forme (il devient polymérisé), une fois sa concentration dépasserait 3M à 4 M [48] et par conséquent l'extraction devient de plus en plus compliquée.

### 3.3.4 Extraction du gallium, germanium et de l'indium par le kelex 100.

Des tests d'extraction du gallium, du germanium et de l'indium par le kelex 100 dilué dans le kérosène traité ont été effectués dans les conditions opératoires suivantes :

Rapport de volume des phases = 1 ( 25 ml de chaque phase )

Temps d'agitation = 4h

[Ge] = 0,83x10<sup>-3</sup>M

[ In ] = 1,23x10<sup>-3</sup> M

[Ga] = 7,89x10<sup>-3</sup> M

[kelex 100] = 0,10 M

Température = 25°C

Temps de décantation = 10 min.

Les analyses du gallium, germanium et de l'indium dans les solutions résiduelles ont été effectuées par l'absorption atomique.

Les résultats de la variation des rendements des métaux en fonction du pH d'équilibre sont représentés par la figure 22.

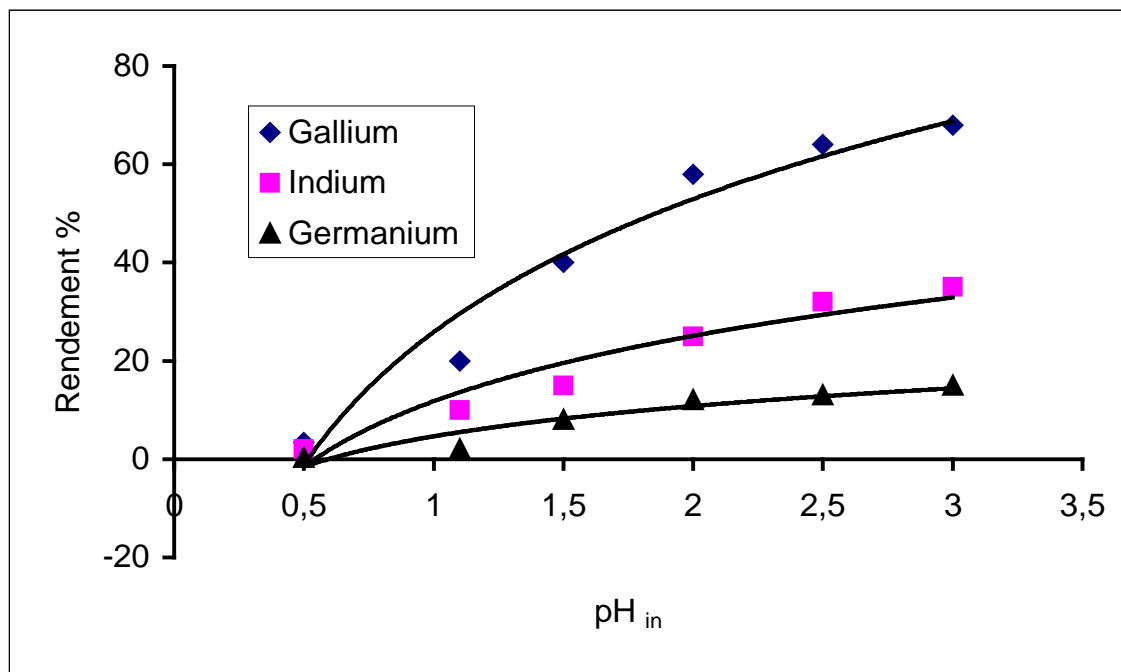


Figure 22: Variation des rendements d'extraction du gallium, germanium et indium par le kelex 100 en absence du modifiant en fonction du pH d'équilibre.

A partir des résultats de la figure 22, nous constatons que les rendements d'extraction des métaux sont relativement faibles et la cinétique d'extraction est lente. Pour améliorer cette cinétique et éventuellement éviter la formation de la troisième phase au niveau de l'interface qui gêne considérablement le transfert de masse de la phase aqueuse vers la phase organique à travers l'interface, nous avons introduit un réactif additif comme modifiant dans la phase organique. Nous avons opté pour le 1-décanol à 10 % [56, 57].

Les mêmes conditions opératoires d'extraction citées précédemment ont été reconduites à l'exception de rajouter du 1- décanol à 10 % dans la phase organique. Les résultats d'extraction obtenus sont représentés par la figure 23.

Il ressort des résultats de la figure 23, que l'augmentation du pH d'équilibre favorise considérablement l'extraction du gallium et de l'indium et défavorise le germanium. Par conséquent, nous considérons que ces conditions d'extraction sont favorables pour la séparation du germanium des deux autres métaux. Ces résultats sont en concordance avec ceux publiés par B. Pesic [58].

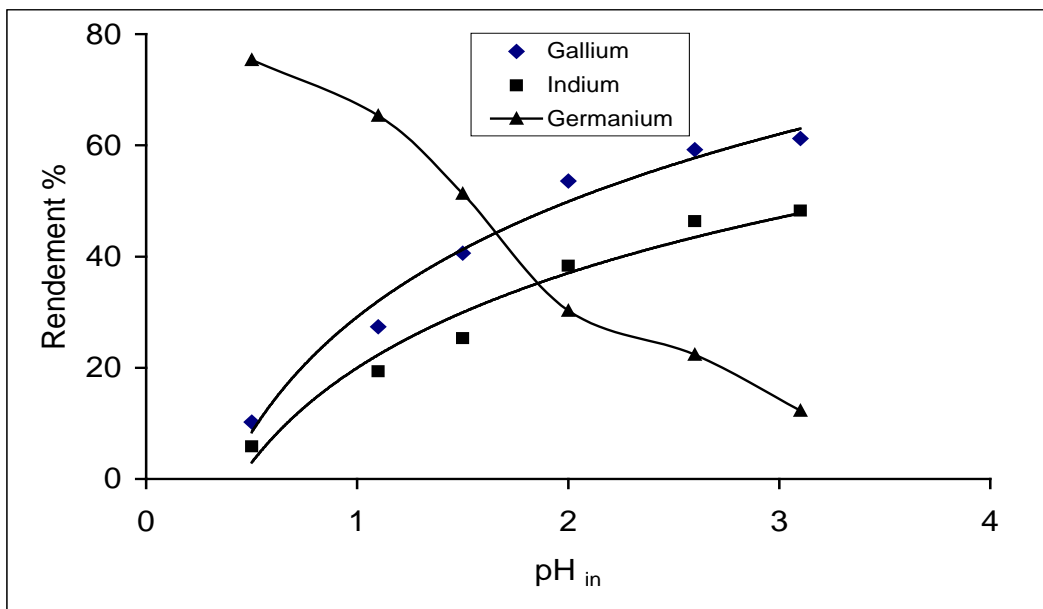


Figure 23: Variation des rendements d'extraction du gallium, germanium et de l'indium par le kelex 100 en présence du modifiant en fonction du pH d'équilibre.

### 3.3.4.1 Influence de la concentration en kelex 100

L'effet de la concentration de l'extractant a été étudié en faisant varier la concentration de ce dernier de 0,10 M à 0,40 M en fixant les autres paramètres. Les résultats obtenus sont représentés par la figure 24.

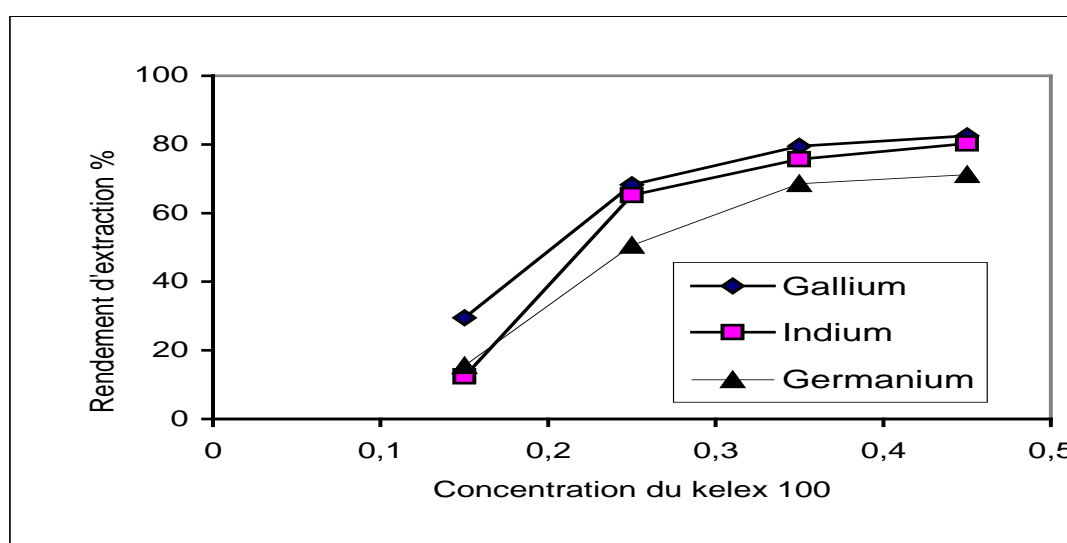


Figure 24: Variation des rendements d'extraction du gallium, germanium et de l'indium en fonction de la concentration du kelex 100.

Les résultats de la figure 24 montrent que la variation du kelex 100 de (0,1M à 0,4 M) permet l'extraction du gallium à 82,56 %, de l'indium à 80,32 % et le germanium et en dernier lieu à 71,23 %, contrairement au D<sub>2</sub>EHPA qui extrait le gallium à 95%, le germanium à 72% et ensuite l'indium à 45%. Malgré les faibles rendements d'extraction obtenus par le Kelex 100, ce dernier demeure l'extractant le plus sélectif pour l'extraction du gallium [53].

### 3.3.4.2 Extraction du gallium, germanium et de l'indium par le TBP

Les conditions d'extraction précédemment ont été utilisées pour extraire le gallium, le germanium et l'indium par le TBP dilué dans le kérosène traité à 5 %, 10% et à 20% en présence de  $\text{NaNO}_3$  à 5M [12], utilisé comme étant une source d'ions nitrates par action de relargage. Les résultats des coefficients d'extraction "CD" en fonction de la concentration de l'acide nitrique sont représentés par les figures 25-27.

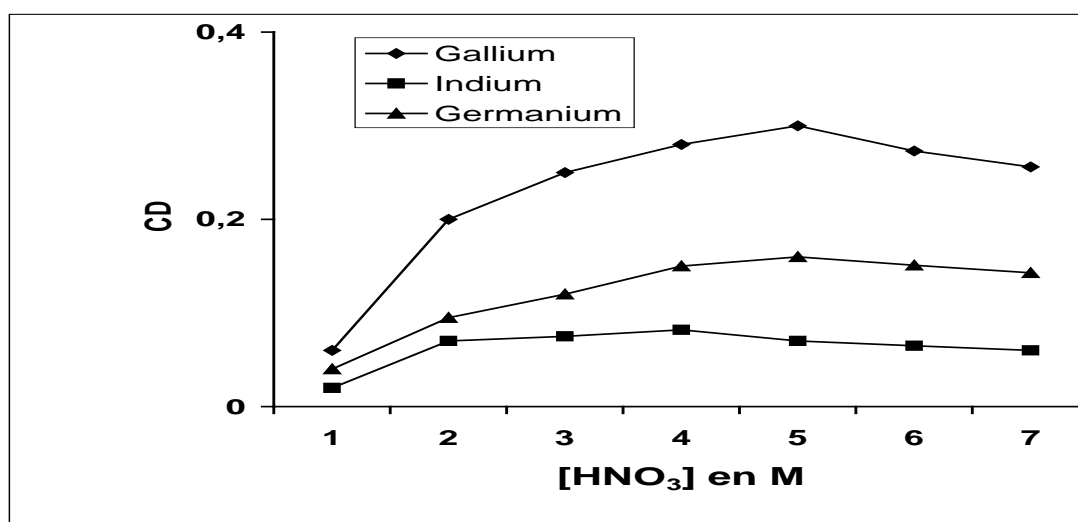


Figure 25: Extraction du gallium, du germanium et de l' indium avec le TBP à 5% en présence de  $\text{NaNO}_3$  à 5 M.

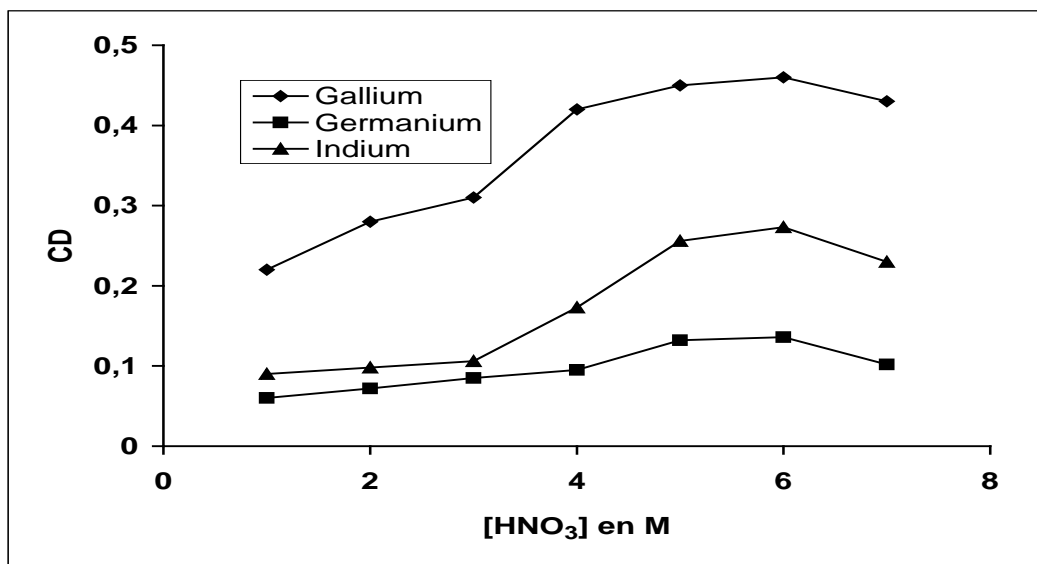


Figure 26: Extraction du gallium, du germanium et de l'indium avec le TBP à 10% en présence de  $\text{NaNO}_3$  à 5 M.

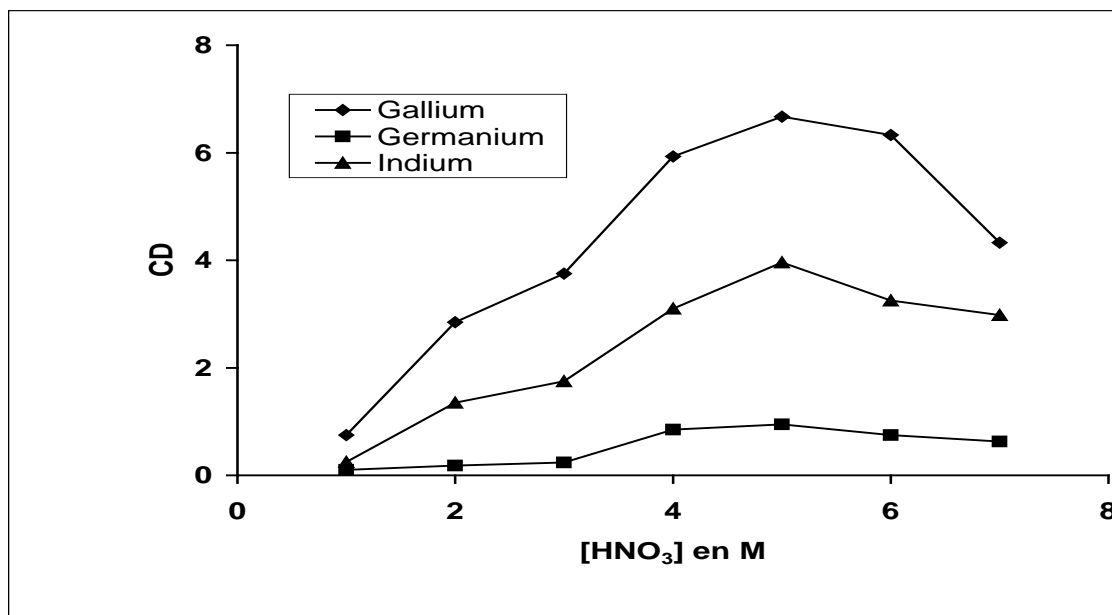
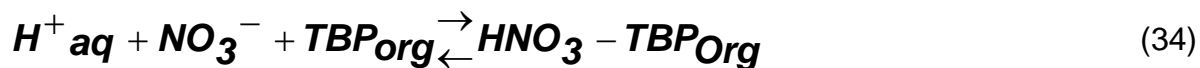


Figure 27: Extraction du gallium, germanium et de l'indium avec le TBP à 20% en présence de NaNO<sub>3</sub> à 5 M.

A la lumière de ces résultats, nous constatons ce qui suit que:

Bien que leurs concentrations faibles, le gallium, le germanium et l'indium sont bien extraits par le TBP et leurs coefficients de distribution augmentent en fonction de la concentration en TBP. Les meilleurs coefficients sont obtenus lorsque la concentration en TBP est de 20%.

Les coefficients d'extraction du gallium, du germanium et d'indium sont au maximum dans la gamme de concentration du milieu réactionnel allant de 3 M à 6 M. Lorsque la concentration du milieu dépasse 6 M, elle peut influencer sur les coefficients d'extraction (diminution des ces coefficients) et par conséquent, nous assistons à la co-extraction de l'acide nitrique. Dans ce cas, la réaction d'extraction de l'acide peut s'écrire:



Cette réaction d'extraction indique qu'une mole de TBP est associée à une mole de HNO<sub>3</sub>.

Les résultats d'extraction du gallium, du germanium et de l'indium par le TBP dilué dans le kérosène à 20 % ont montré que cet extractant peut être utilisé pour extraire les éléments trivalents et plus après avoir été utilisé principalement dans l'extraction des éléments bivalents à faibles concentrations [57].

### a) Influence de la température

La température a été fixée par circulation d'eau dans un circuit fermé qui est constitué par un bain-marie thermostaté et d'une enveloppe à double parois. Elle varie de 20 à 75 °C. Les résultats obtenus sont représentés par la figure 28. L'examen de ces résultats montre que l'élévation de la température entraîne une augmentation des coefficients d'extraction de chaque élément. Ceci pourrait être expliqué par le fait que l'élévation de la température augmente la mobilité des ions et la viscosité de l'extractant qui facilitent le transfert de la phase aqueuse à la phase organique.

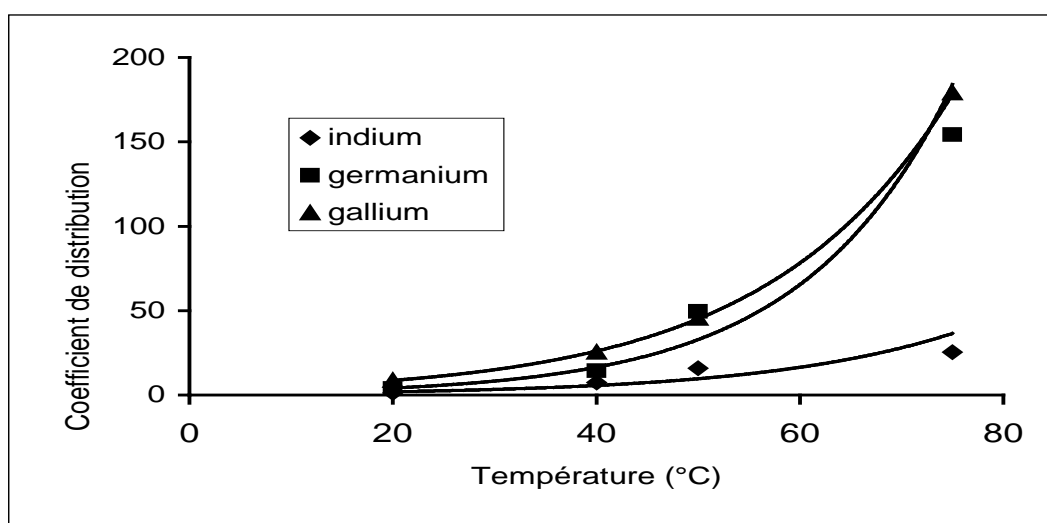
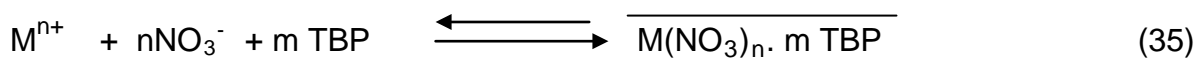


Figure 28: Influence de la température sur l'extraction du gallium, du germanium et de l'indium par le TBP à 20%.

### b) Détermination de l'enthalpie de la réaction du gallium, du germanium et de l'indium par le TBP

Pour extraire un métal par le TBP, le mécanisme général admis est :



$$K = \frac{\overline{[M(NO_3^-)_n m TBP]}}{[TBP]^m [M^{n+}] [NO_3^-]^n}$$

le coefficient de distribution s'écrit:

$$D = \frac{\overline{[M(NO_3^-)_n m TBP]}}{[M^{n+}]} \quad (36)$$

les équations (35) et (36) donnent :

$$D = K[NO_3^-]^n [TBP]^m$$

$$\log D = \log K + n \log(NO_3^-) + m \log[TBP]$$

l'équation de Van't Hoff [59] sous la forme suivante peut être utilisée pour le calcul de la variation d'enthalpie  $\Delta H$  concernant l'extraction des espèces:

$$\frac{d \log D}{d(1/T)} = \frac{-\Delta H}{2,303R}$$

avec :  $\Delta H$  : Enthalpie de la réaction ( J.mol<sup>-1</sup>)  
 R : Constante des gaz parfaits ( 8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K)  
 T : Température ( K ).

$$\log D = \frac{-\Delta H}{2,303R} * d(1/T)$$

$$\log D = -\frac{-\Delta H}{2,303R} * 1/T + \text{constante} = \log K + n \log(NO_3^-) + m \log[TBP]$$

L

Le tracé de  $\log D$  en fonction de  $1/T$  à  $[HNO_3] = 5M$ , nous donne une droite de pente égale à  $\frac{-\Delta H}{2,303R}$  comme le montre les figures 29 et 30. D'où les valeurs des

enthalpies de la réaction d'extraction du gallium, du germanium et de l'indium par le TBP à 20 % sont respectivement égales à :2,67, 2,41 et 2,67 J.mol<sup>-1</sup>.

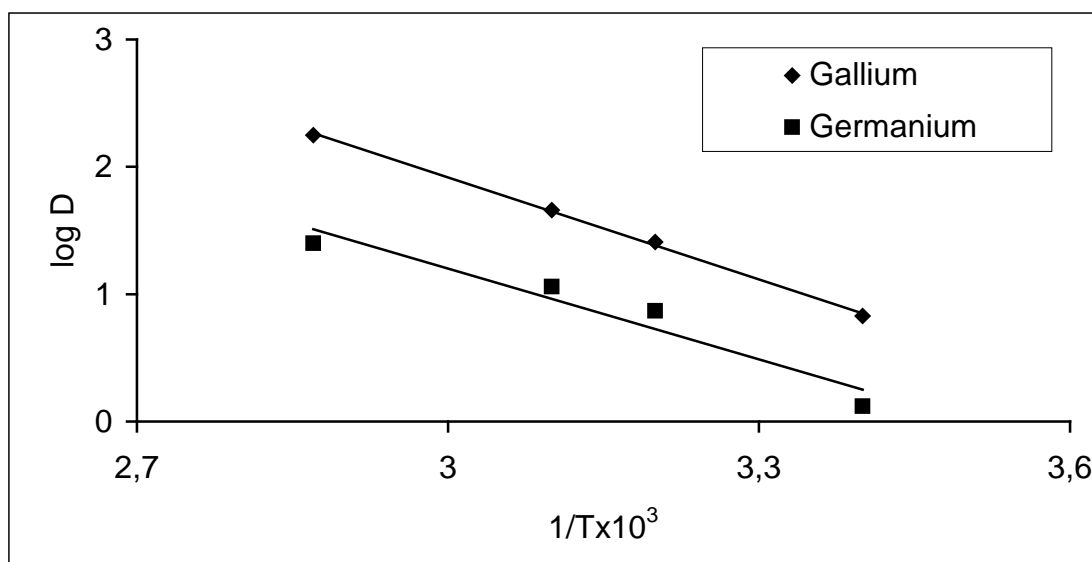


Figure 29: Détermination de  $\Delta H$  de la réaction du gallium et du germanium par le TBP à 20%.

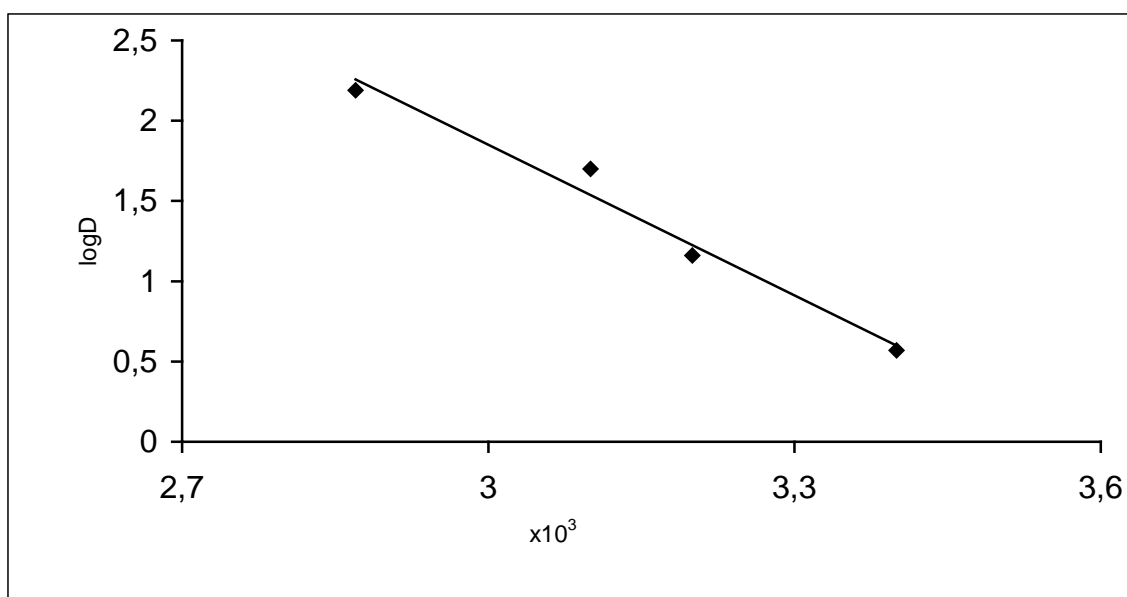


Figure 30: Détermination de  $\Delta H$  de la réaction de l'indium par le TBP à 20%.

### 3.4 Conclusion

La méthode de Yates [44] utilisée dans la partie extraction du gallium, du germanium et d'indium par  $D_2EHPA$  a permis l'évaluation de l'influence des paramètres considérés pour aboutir à l'ordre d'importance suivant : Concentration en  $D_2EHPA$  > pH > rapport O/A.

Les résultats d'extraction du gallium, du germanium et d'indium par le  $D_2EHPA$  en milieu nitrique montrent que cet extractant est approprié pour les trois métaux.

Les essais d'extraction du gallium, du germanium et d'indium individuellement par le Kelex 100 ont montré que la cinétique d'extraction est lente. Nous avons jugé donc nécessaire d'ajouter le 1-décanol à 10 % pour améliorer cette cinétique. Dans ces conditions, le kelex 100 devient très sélectif pour l'extraction du gallium par rapport au germanium et à l'indium.

Les essais d'extraction du gallium, du germanium et d'indium par le TBP dilué dans le kérosène à 20 % ont montré, que la présence de  $NaNO_3$  à 5M est nécessaire pour augmenter des coefficients de distribution des métaux. Il a été constaté également, que l'augmentation de l'extractant au-delà de 20 %, n'a aucun effet sur l'extraction. Il s'est avéré que la gamme de concentration comprise entre 3 et 6 M est favorable pour l'extraction des métaux. La détermination des valeurs de  $\Delta H$  montre que les réactions d'extraction sont endothermiques.

# **Chapitre 4**

## **4 Développement du procédé de récupération du gallium, du germanium et de l'indium par une bentonite activée.**

Une partie de ce travail a fait l'objet d'une publication dans la revue « **Water Research** » qui s'intitule :

“ Removal of gallium from aqueous solutions by adsorption on activated bentonite using a factorial design “, **Water Research (2002), Vol 36, N°11, pp : 2898-2904.**

## 4.1 Introduction

Les pays industrialisés utilisent souvent les procédés d'extraction liquide - liquide avec des extractants organiques performants susceptibles de récupérer les métaux de valeur ou pour éliminer les métaux lourds à partir des effluents et/ou des résidus industriels.

L'exemple le plus connu est celui de l'utilisation du kelex 100 pour récupérer le gallium des solutions Bayer. Ce procédé nécessite une technologie appropriée pour le réaliser [56].

Pour les pays en voie de développement, une attention particulière a été accordée, ces dernières années, à l'utilisation d'autres matériaux solides de faibles coûts et de capacités d'adsorption importantes en remplacement des extractants organiques (procédé solide-liquide). Il s'agit, des zéolites naturelles ou synthétiques, des résines anioniques et cationiques et des argiles montmorillonitiques brutes ou traitées [59, 60].

L'Algérie, recèle des gisements d'argiles montmorillonitiques évalués à deux millions de tonnes de bentonites qui sont localisées dans les gisements de Maghnia et de Mostaganem [61-63].

Dans le présent travail, nous nous intéressons, en premier lieu, à l'activation de la bentonite de charge, utilisée pour l'élimination du zinc contenu dans les résidus (chapitre 2), afin d'améliorer la performance d'adsorption. L'activation a été effectuée par voie chimique, en utilisant l'acide minéral conventionnel  $H_2SO_4$ . Deux paramètres importants, à savoir : la concentration de l'acide et la température ont été examinées.

Ensuite, des tests de fixation de gallium, de germanium et d'indium par échange ont été réalisés dans différentes conditions de température, de pH et de quantités de bentonite, dans le but de développer un procédé de fixation à l'échelle laboratoire. Une modélisation de ce procédé a été également réalisée.

## 4.2 Traitement chimique de la bentonite de "charge"

L'activation chimique a été effectuée par l'acide sulfurique (acide conventionnel), à différentes concentrations de (0,5 à 2,0 M) dans le but d'améliorer sa capacité d'adsorption.

### 4.2.1 Procédure d'activation

L'activation par l'acide sulfurique a été réalisée en mettant en contact des quantités de bentonite (0,50 à 2,50g) de la classe granulométrique (0,100-0,063 mm) avec un volume de 50 ml d'acide de concentrations allant de 0,50 à 2,00 M, en utilisant un bain-marie pour chauffer. L'agitation est assurée par un barreau magnétique de vitesse modérée.

Après la séparation des phases (solide - liquide), les échantillons de bentonite sont lavés à l'eau distillée pour éliminer les ions sulfures. Puis séchés dans une étuve à

100°C pendant 24 h et conservés à l'abri de l'humidité pour être analysés par DRX (modèle 1010 Philips). La figure 31 représente le schéma d'activation de la bentonite par  $H_2SO_4$ .

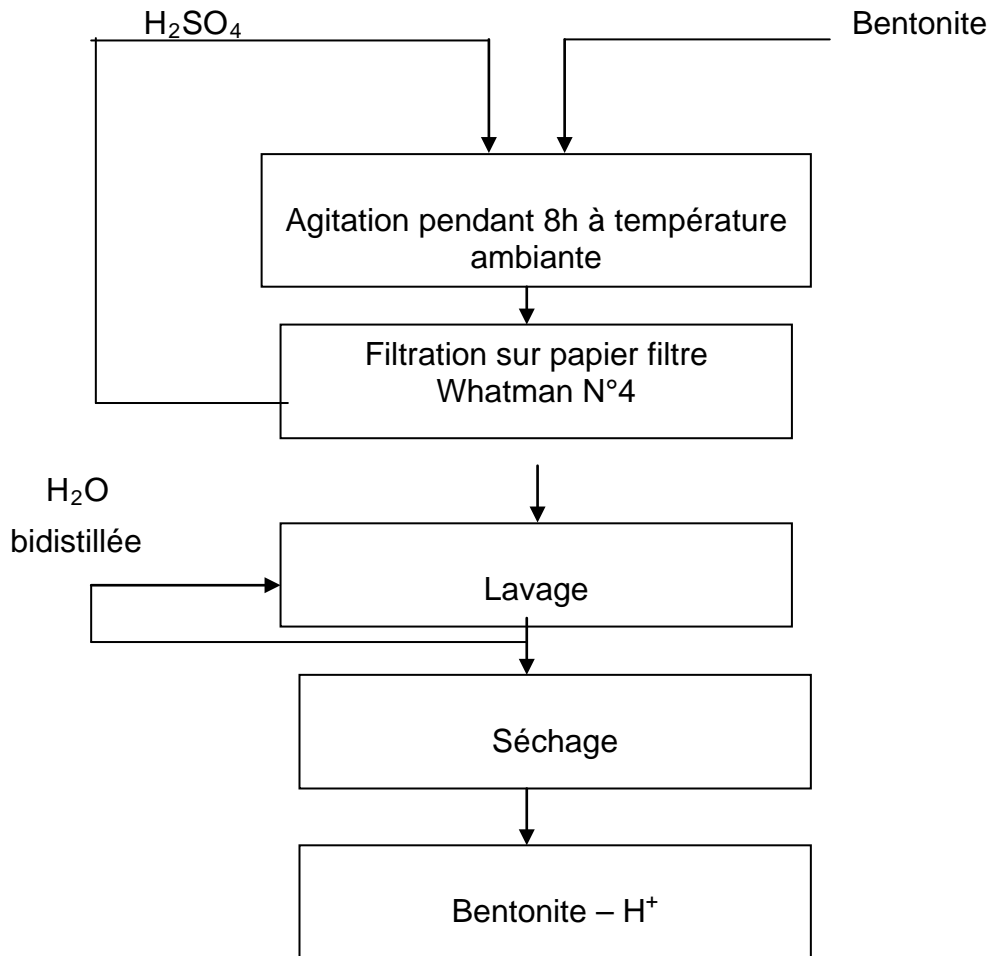


Figure 31 : Schéma d'activation chimique de la bentonite.

## 4.2.2 Mécanisme d'activation

### 4.2.2.1 Structure de la bentonite

La bentonite de charge est caractérisée par des feuillets complexes à trois couches (deux couches tétraédriques et une couche octaédrique), séparées par des molécules d'eau neutres dont le nombre varie suivant les conditions hygroscopiques, selon l'hypothèse d' Hoffmann et coll. [64].

Dans les réseaux cristallins de la bentonite, il peut y avoir des substitutions isomorphes, où les cations (Si) de la couche tétraédrique cèdent leur place aux cations (Al) et les cations Al de la couche octaédrique peuvent céder également leur place aux cations Mn ou Fe. Ces substitutions engendrent des charges négatives qui se manifestent à la surface de la particule.

Thomas et collaborateurs [65], se sont basés sur l'hypothèse d'Hoffmann et coll. [63] pour expliquer l'aspect relatif à l'amélioration de la capacité de fixation de la bentonite

L'activation de la bentonite par un acide minéral permet la soustraction de deux atomes d'aluminium sur les quatre, avec une apparition d'une charge négative qui sera immédiatement compensée par l'ion  $H^+$ , qui confère le caractère acide de la bentonite activée (bentonite-  $H^+$ ) (figure 32).

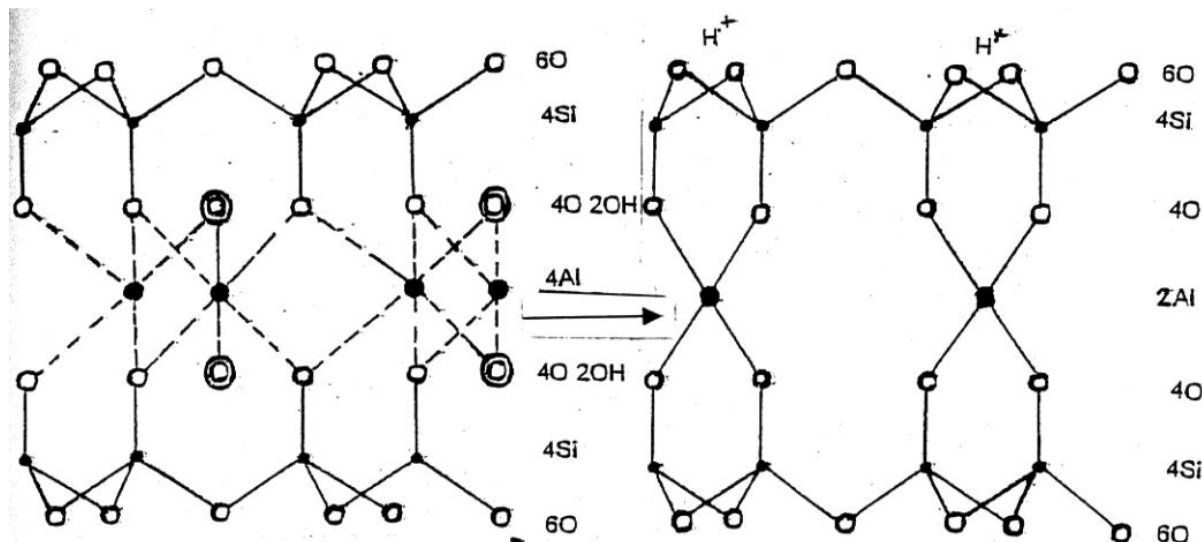


Figure 32 : Mécanisme d'activation de la bentonite selon l'hypothèse de Thomas et ses collaborateurs [65].

#### 4.2.2.2 Etude de l'influence des paramètres d'activation

Les paramètres considérés dans l'activation chimique de la bentonite sont: la concentration de l'acide et la température [62]

##### a) Influence de la concentration de l'acide

Pour étudier l'influence de la concentration de l'acide sulfurique sur la composition chimique de la bentonite de charge brute, nous avons fait varier la concentration de ce dernier de 0,50 à 2,00 M, en maintenant la température à 20°C. Les résultats de l'influence des concentrations de l'acide sur des oxydes contenus dans la bentonite sont représentés par les figures 33-35.

Il en ressort des résultats de ces figures que l'activation par l'acide sulfurique peut avoir des effets sur la composition chimique de la bentonite. D'un côté, elle augmente la teneur de la silice et de l'autre côté, elle fait diminuer les teneurs des oxydes des métaux ( Al, Na, Ca, Ti ). La concentration optimale de la concentration en acide est de 1,50 M.

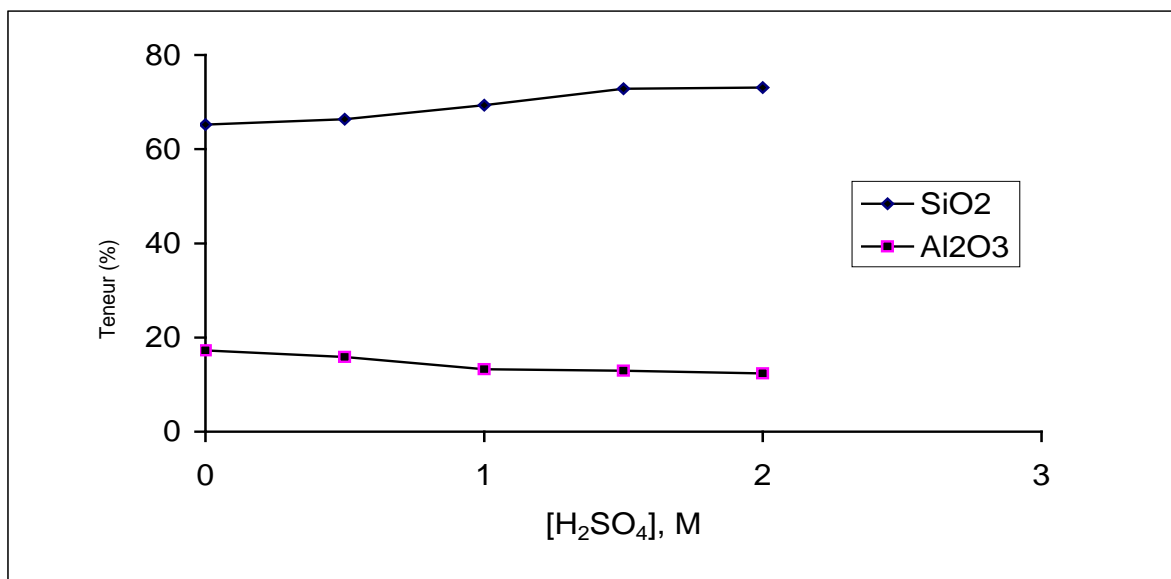


Figure 33: Influence de la concentration de l'acide sur les oxydes SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de la bentonite traitée

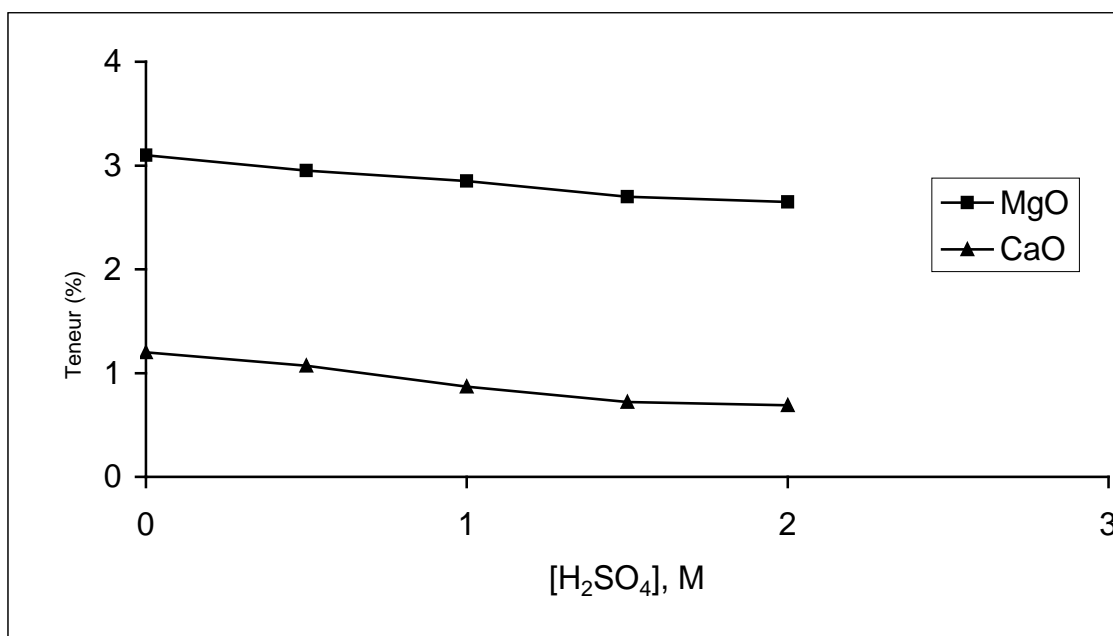


Figure 34 : Influence de la concentration de l'acide sur les oxydes MgO et CaO de la bentonite traitée.

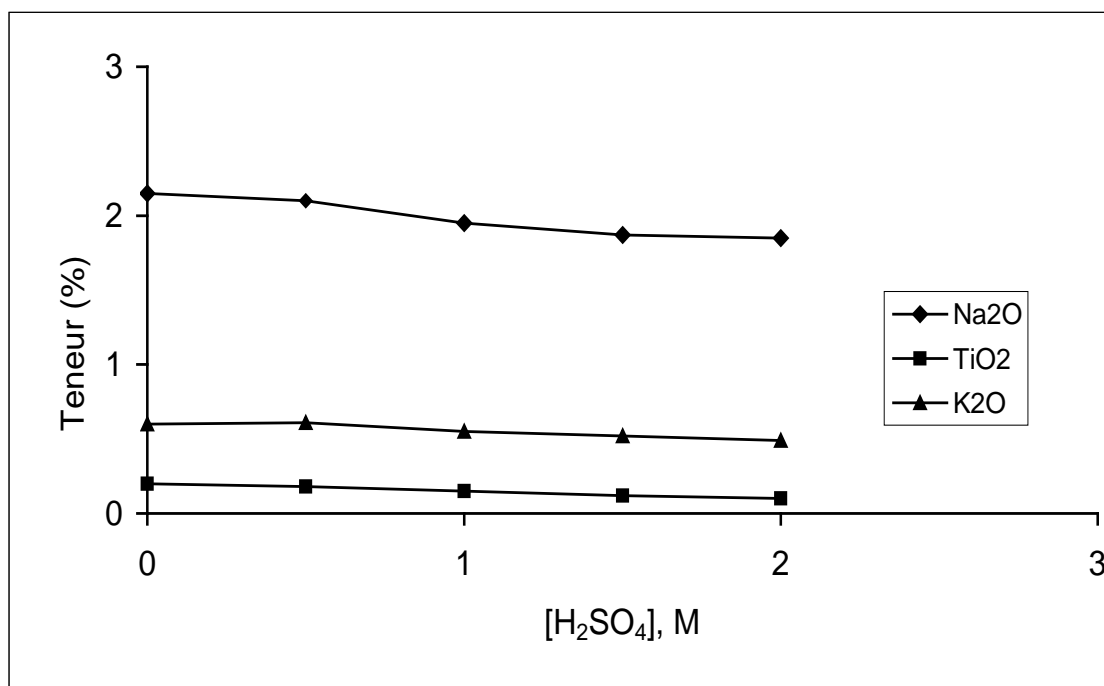


Figure 35 : Influence de la concentration l'acide sur les oxydes Na<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> et K<sub>2</sub>O de la bentonite traitée.

### **b) Influence de la température**

Pour étudier l'influence de la température, des tests d'activation thermique de la bentonite de charge ont été effectués en portant la température à 70°C. Les résultats obtenus sont donnés au tableau 18. A partir des résultats de la variation de la température de 20 à 70°C avec les paramètres de temps d'activation égal à 8h et de concentration en acide égale à 1,50 M, nous constatons que les teneurs des oxydes continuent à diminuer et celles de Si augmentent. Ainsi, nous pouvons conclure que l'augmentation de la température ou celle de l'acide provoque une modification au niveau de la composition chimique de la bentonite.

Tableau 18: Influence de la température sur la composition chimique de la bentonite

Constituants (%)	Composition chimique (%)		
	Bentonite brute à 20°C	Bentonite activée par H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1,50 M) à 20°C (B <sub>1</sub> )	Bentonite activée par H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1,50 M) à 70°C (B <sub>2</sub> )
SiO <sub>2</sub>	65,20	69,40	74,93
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,25	14,92	13,45
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,10	1,85	1,45
MgO	3,10	2,85	2,30
CaO	1,20	0,87	0,70
Na <sub>2</sub> O	2,15	1,95	1,77
TiO <sub>2</sub>	0,20	0,15	0,10
K <sub>2</sub> O	0,60	0,55	0,45
PAF	8,20	7,47	4,81

### 4.2.2.3 Caractérisation physico-chimique de la bentonite activée

#### Analyse par DRX

La diffraction X a nécessité l'utilisation d'un appareil de marque Philips, modèle 1010 avec une raie  $\text{CuK}\alpha$  afin de vérifier l'appartenance des échantillons de bentonite activée à la famille des argiles montmorilloniques [66]. Les spectres des échantillons de bentonite activée par l'acide sont représentés par la figure 36. Les résultats obtenus mettent en évidence :

Une prédominance montmorillonitique des échantillons.

L'intensité du principal pic situé à  $\theta = 5,78^\circ$  et  $d_{hkl} = 15,30 \text{ \AA}$  caractérisant la présence de la montmorillonite, est diminuée lorsqu'on augmente la concentration de l'acide sulfurique à 2,00 M.

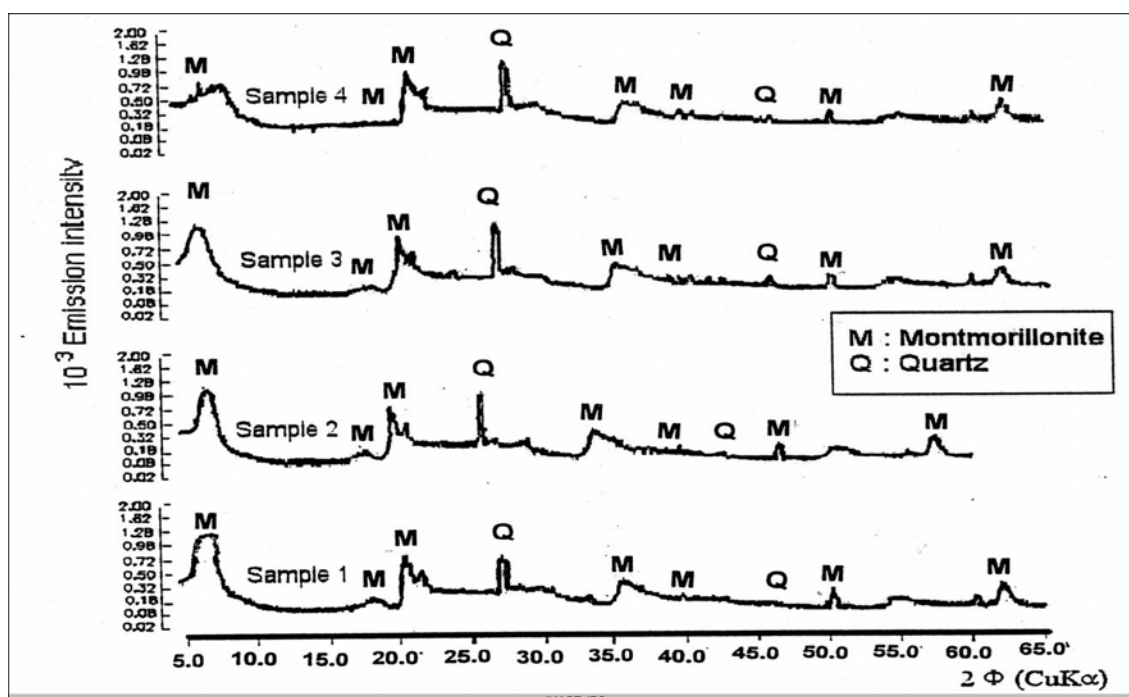


Figure 36: Spectres d'analyse de la bentonite activée par diffraction X

#### 4.2.2.4 Détermination de la formule structurale de la bentonite

Pour déterminer la formule structurale de la bentonite, nous avons procédé à une comparaison des principales distances réticulaires ( $hkl$ ) caractérisant la montmorillonite (figure 30) et celles données par la référence [67] du tableau 19. Cette comparaison a permis de mettre en évidence le type calcique de la bentonite dont la formule structurale est la suivante :  $\text{Ca}_{0,2}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \times \text{H}_2\text{O}$ .

Tableau 19: Structure de la bentonite de "charge" selon [67].

Type de montmorillonite	Formule chimique	Distance réticulaire(hkl) (Référence [67])
Montmorillonite 14 A	$\text{Na}_{0,3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \times \text{H}_2\text{O}$	13,6 4,47 3,34 3,23
Montmorillonite 15 A	$\text{Ca}_{0,2}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \times \text{H}_2\text{O}$	15,0 4,50 5,01 3,02
Montmorillonite 15 A	$\text{Na}_{0,3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \times \text{H}_2\text{O}$	13,60 3,13 4,46 2,56
Montmorillonite 18 A	$\text{Na}_{0,5}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \times \text{H}_2\text{O}$	17,60 4,49 1,50 9,00
Montmorillonite 21 A	$\text{Na}_{0,9}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \times \text{H}_2\text{O}$	21,50 4,45 3,16 2,56

#### 4.2.2.5 Mesure de l'acidité de surface

La détermination de la propriété acido-basique de surface d'une bentonite s'effectue en mettant en contact dans des tubes à essai des solutions basiques de n-butylamine ( $\text{pK} = 10,77$ ) à différentes concentrations avec une quantité de bentonite comprise entre 0,1g et 0,5g à température ambiante et sous une agitation de 24 h (temps jugé suffisant pour atteindre l'équilibre).

Après filtration, le filtrat est récupéré et analysé par spectrophotométrie UV/VIS avec  $\lambda = 550 \text{ nm}$ . Connaissant la quantité initiale et finale de la solution basique nous pouvons en déduire par différence la quantité de n-butylamine adsorbée. Nous établissons ainsi l'isotherme d'équilibre d'adsorption en portant la quantité de n-butylamine  $q_e$  adsorbée en fonction de sa concentration à l'équilibre  $C_e$  (figure 37).

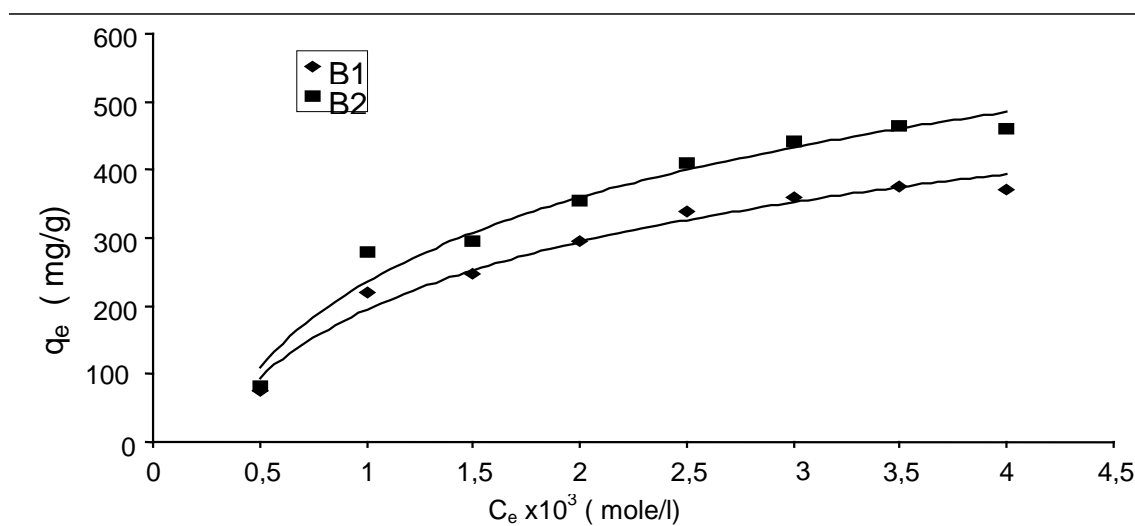


Figure 37: Isothermes d'adsorption de la n-butylamine sur la bentonite B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub> 20°C

L'exploitation par les équations de Langmuir (équations 44, 45), l'isotherme établie nous conduit à la détermination de capacité maximum d'adsorption, notée par  $Q_0$ ,

qui représente l'acidité totale de surface de bentonite activée (figure 38). Le tableau 20 regroupe les résultats de la capacité maximum d'adsorption des échantillons de bentonites B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub>.

$$q_e = \frac{X}{m} = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (37)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (38)$$

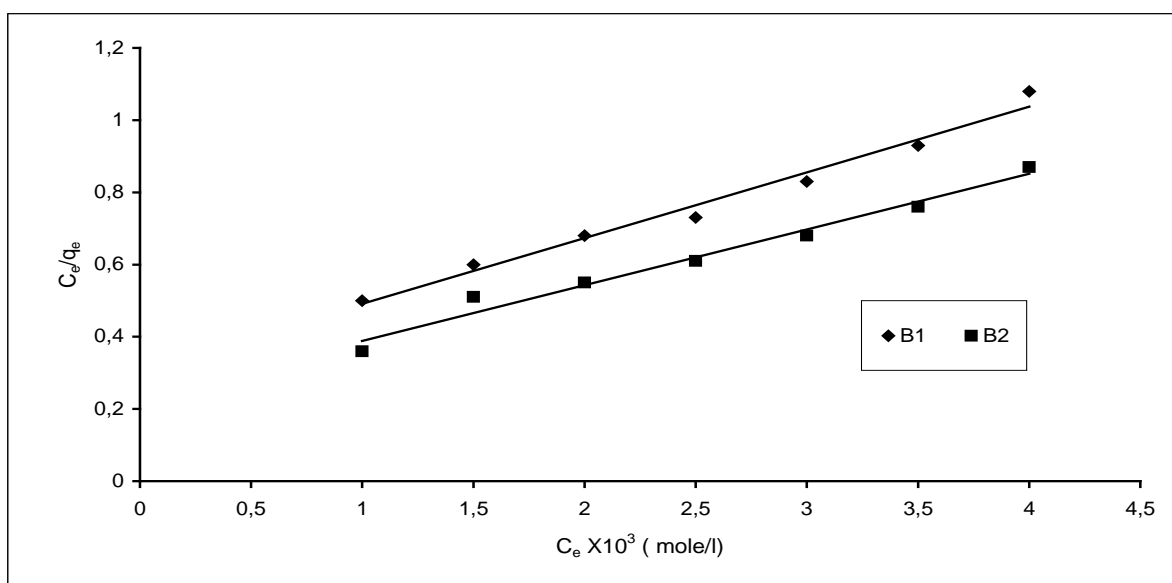


Figure 38 : Détermination de  $Q_0$  de B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub> par la modèle de Langmuir à 20 °C.

Tableau 20: Les valeurs de  $Q_0$  à T = 20 °C

Echantillon	$Q_0$ ( mmole/g )
B <sub>1</sub>	5,94
B <sub>2</sub>	7,70

#### 4.2.2.6 Gonflement de la bentonite

La particularité importante des bentonites est leur faculté de gonfler dans l'eau pour former des masses gélatineuses. Ce gonflement est du principalement à l'interposition des molécules d'eau à l'intérieur des feuillets. Cette eau est éliminée en séchant la bentonite à des températures qui ne sont pas trop élevées (20 à 40°C). Lorsque nous parlons de gonflement des bentonites, il est important d'évoquer l'indice de gonflement qui varie d'une bentonite à une autre [63]. A titre d'exemple, les bentonites du gisement de Maghnia ont des indices de gonflement faibles par rapport à ceux de Mostaganem (Indices de gonflement de Maghnia sont compris

entre 7 à 9 et ceux de Mostaganem sont entre 22 à 25). l'indice du gonflement est lié au pH de la bentonite dont la détermination est donnée en annexe 3.

#### 4.2.2.7 Taux d'échange des cations de la bentonite traitée

Les travaux de recherche publiés sur les propriétés des bentonites [68], en particulier sur les minéraux argileux en suspension ( montmorillonites) ont la propriété de fixer les cations présents dans les solutions aqueuses, tout en cédant de quantités équivalentes d'autres cations à la solution. Ce phénomène est appelé souvent l'échange cationique.

Le taux d'échange de cations mesure la quantité de cations qu'un adsorbant susceptible de fixer. Généralement, il est exprimé en milliéquivalents par 100 grammes de bentonite. Pour les montmorillonites, le taux d'échange est indépendant de la taille des particules et varie avec la composition chimique [68].

#### 4.2.2.8 Calculs du taux d'échange des cations

Le taux d'échange exprimé par TE (%) est le taux de substitution des ions de  $Ca^{2+}$  par l'un des ions considérés:

$$TE (\%) = ( Ca^{2+}_{initial} - Ca^{2+}_{final} ) / Ca^{2+}_{initial} \times 100 \quad (39)$$

Cette méthode est basée sur la détermination des pourcentages initiaux et finaux de l'élément (  $Ca^{2+}$  ) présent dans la bentonite activée.

L'expression (39) peut être exprimée par :

$$TE (\%) = \frac{\Delta m Ca^{2+}}{Ca^{2+}_{init}} * 100 \quad (40)$$

Où  $\Delta m Ca^{2+}$  est la quantité de Ca substituée en g. Elle correspond à  $40 \Delta N Ca^{2+}$ . Nous avons pris B<sub>1</sub> pour déterminer le taux d'échanges des ions de gallium, de germanium et de l'indium. Les résultats de ce taux d'échange sont illustrés par le tableau 21.

Tableau 21: Taux d'échange de l'échantillon B<sub>1</sub> de la bentonite chargée de gallium, de germanium et d'indium.

pH	TE(%) Ga	TE(%) Ge	TE(%) In
5,70	12,25	7,56	11,83

Exemples de calculs de détermination du taux d'échange (%)

#### Pour le gallium:

La quantité initiale et finale de Ca = 8 et 0,98 g (12,25 %).

#### Pour le germanium:

La quantité initiale et finale de Ca = 8 et 0,60 g (7,5%).

#### **Pour l'indium:**

La quantité initiale et finale de Ca = 8 et 0,95 g (11,83%).

D'après les résultats du tableau 21, nous constatons que les taux d'échange des ions de gallium et de l'indium sont pratiquement les mêmes. Par contre, le taux d'échange du germanium est relativement faible.

Pour avoir une idée sur les taux d'échange d'autres adsorbants, nous avons comparé nos résultats avec ceux obtenus par les zéolites de types NaY et NaZSM-5 qui ont été utilisées dans la dépollution de  $Pb^{2+}$  et  $UO_2^{2+}$ , d'où les taux d'échanges sont respectivement 22% et 18% [69, 70].

### **4.3 Application de la bentonite traitée**

La bentonite activée par l'acide sulfurique a été utilisée dans la récupération de gallium, de germanium et d'indium par fixation.

#### **4.3.1 Facteurs intervenant dans la récupération**

De nombreux travaux de recherche [61,62] sur les adsorbants ont montré que l'élimination des métaux lourds ou la récupération des métaux de valeur sur les différents adsorbants (argiles bentonitiques, charbons actifs, zéolites ou résines cationiques ou anioniques) dépend de plusieurs facteurs, tels que, le pH de la solution, la masse de l'adsorbant et la température.

#### **Protocole expérimental**

Pour déterminer les rendements de fixation de gallium, de germanium ou d'indium par la bentonite de charge activée, nous avons introduit dans un bêcher de 100 ml d'une solution de gallium, de germanium ou d'indium avec de quantités de bentonite connue. Le pH de la solution est ajusté au début de chaque expérience par addition d'acide ou de base. Le filtrat est analysé par absorption atomique pour déterminer la concentration du métal.

##### **4.3.1.1 Influence du pH du milieu**

Des solutions de gallium, de germanium et d'indium dont les valeurs de pH varient de 1 à 3 ont été préparées d'où les ions des métaux sont sous la forme ionique suivante:  $Ga^{3+}$ ,  $Ge^{4+}$  et  $In^{3+}$ [71, 72]. Les résultats des rendements de fixation des métaux sont représentés par la figure 39.

Les résultats de la figure 39, montrent que les meilleurs rendements de fixation des ions métalliques sont obtenus dans la gamme de pH compris entre 1,25 et 2,50. Ceci est en accord avec les travaux publiés par Arpad et Coll. [73] qui montrent que les espèces ioniques présentes dans cet intervalle de pH, les ions de  $Ga^{3+}$ , de  $Ge^{4+}$  et d' $In^{3+}$  se fixent facilement. Au-delà de 2,50, le rendement de fixation est constant et la valeur optimale du pH est de 2,50.

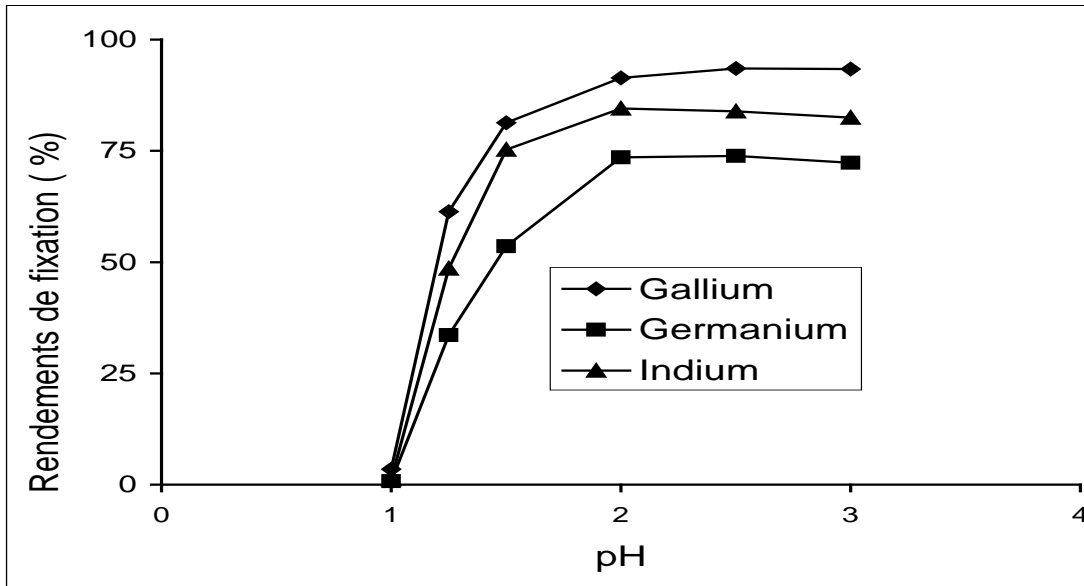


Figure 39: Influence du pH sur la fixation des ions de Ga, Ge et In.

#### 4.3.1.2 Influence de la masse de bentonite

Pour étudier l'influence de la masse de la bentonite sur la fixation de gallium, de germanium et d'indium, des essais ont été menés à l'échelle de laboratoire avec des masses de bentonite comprise entre 0,50 à 3,50 g. Les résultats obtenus sont représentés par la figure 40.

La variation de masse de bentonite influe positivement sur les rendements de fixation des ions dans cet intervalle. Ceci est expliqué par l'augmentation de la surface spécifique de la bentonite qui passe de 40 à 82 m<sup>2</sup>/g [74]. La valeur optimale de la masse de bentonite est évaluée à 2,50 g.

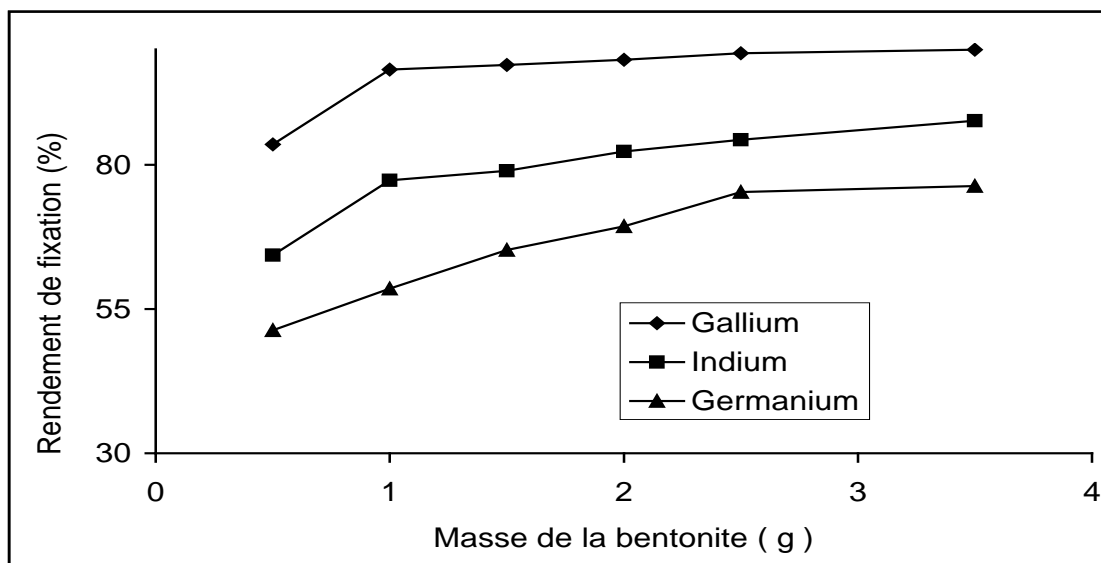


Figure 40: Influence de la masse sur la fixation des ions de Ga, Ge et In.

#### 4.3.1.3 Influence de la température

L'effet de la température sur la fixation des ions a été étudié entre 20 et 80°C, en maintenant les autres paramètres fixes : pH à 2,50 et la masse de bentonite à 2,50 g. Les résultats représentés par la figure 41 montrent une diminution des rendements de fixation lorsque la température augmente. Nous en déduisons que les basses températures favorisent la fixation.

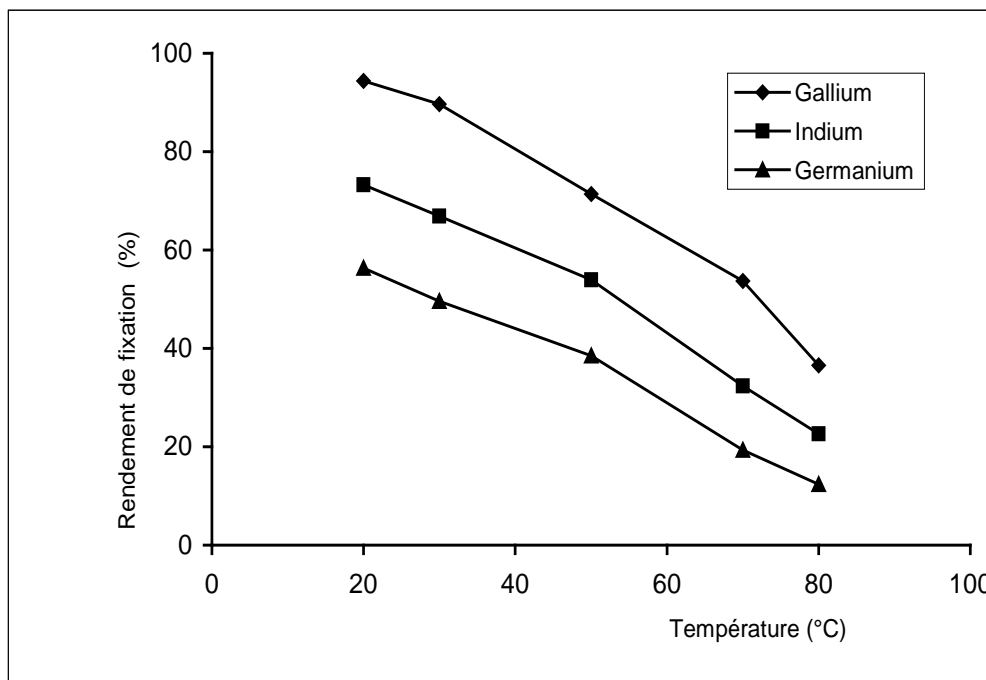


Figure 41: Influence de la température sur la fixation des ions de Ga, Ge et In.

Les résultats obtenus montrent que les valeurs optimales: 1,25, 2,50g et 20°C pour, respectivement le pH, la masse et la température. Cette méthode ne peut pas évaluer l'effet des interactions de ces paramètres. Pour traiter les données, il est nécessaire de procéder à une étude par le plan factoriel. Cette étude sera développée dans la partie modélisation.

## 4.4 Modélisation du processus d'extraction [54]

L'objectif principal de la modélisation consiste à modéliser le processus d'adsorption de gallium, de germanium et d'indium suivant une équation linéaire de la forme suivante :  $\eta_{(Ga, Ge, In)} = f(\text{pH, masse de bentonite, température})$ . Pour ce faire, on fait appel au plan factoriel  $2^n$ .

### 4.4.1 Etude par le plan d'expériences

L'objectif principal de l'étude par le plan d'expériences est d'examiner, d'une part, les interactions des paramètres ( pH, masse de la bentonite et la température ) et d'autre part rechercher les conditions optimales du procédé à développer concernant notamment la fixation des ions de gallium, germanium et de l'indium. Pour concrétiser ce plan d'expériences, nous avons opté pour le plan factoriel à deux niveaux  $2^n$  [75].

#### 4.4.2 Plan factoriel $2^n$

Le plan factoriel est généralement représenté par une matrice d'expériences appelé matrice factorielle  $2^n$ . Cette matrice est obtenue en formant toutes les combinaisons de deux niveaux de chacun de n facteurs en considérant les paramètres sous leurs formes réduites. Nous attribuons la valeur +1 à la borne supérieure du domaine de variation et la valeur -1 de la borne inférieure et le centre du domaine portera alors la moyenne des deux niveaux.

Dans la présente étude, nous avons un plan de  $2^3$  ( 08 expériences ) à effectuer au minimum avec trois variables ( pH, masse de bentonite et la température ) à deux niveaux chacun. Afin de modéliser ces expériences avec une bonne précision, il est important d'associer d'autres points intermédiaires. Pour cela, nous avons rajouté un point intermédiaire (0,0) placé aux arrêts du cube, ce qui ramène le nombre total d'expériences à 20 ( figure 12).

#### 4.4.3 Modèle mathématique

Le modèle mathématique que nous proposons est un polynôme du 1<sup>er</sup> degré qui tient compte de tous les effets principaux et les effets d'interactions des paramètres étudiés de plus son choix est justifié du fait que les rendements d'adsorption varient linéairement en fonction des variations conditions des paramètres. Ce modèle est exprimé par l'expression suivante :

$$\eta_{mod} = C_0 + C_1X_1 + C_2X_2 + C_3X_3 + C_{12}X_1X_2 + C_{13}X_1X_3 + C_{23}X_2X_3 \quad (41)$$

$C_k$  : Coefficients à déterminer ( K=1, 2,.....7).

$X_1, X_2, X_3$  variables réduites calculées et  $x_1, x_2$  et  $x_3$  sont les variables réelles des paramètres ( pH, masse de la bentonite et la température ) dont les intervalles de variation sont donnés dans le tableau 22.

Tableau 22: Correspondance entre les valeurs réelles et les variables centrées réduites

pH	1,25	1,9	2,5
$X_1$	-1,0	0,0	+1,0
Masse de bentonite ( g )	0,5	1,5	2,5
$X_2$	-1,0	0,0	+1,0
Température ( °C )	20	45	70
$X_3$	-1,0	0,0	+1,0

Les résultats expérimentaux des expériences effectuées selon le plan factoriel sont reportés dans le tableau 23.

Tableau 23: Résultats expérimentaux des expériences programmées selon le plan factoriel.

pH	Masse de bentonite (g)	Température (°C)	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Rendements (%)		
						Ga	Ge	In
1,25	0,5	20	-1,0	-1,0	-1,0	2,15	0,75	1,25
2,50	0,5	20	1,0	-1,0	-1,0	93,40	72,33	82,45
1,25	2,5	20	-1,0	1,0	-1,0	99,73	70,40	85,55
2,50	2,5	20	1,0	1,0	-1,0	100	80,52	91,33
1,25	0,5	70	-1,0	-1,0	1,0	0,30	0,18	0,20
2,50	0,5	70	1,0	-1,0	1,0	30,75	10,45	25,50
1,25	2,5	70	-1,0	1,0	1,0	65,40	55,33	54,56
2,50	2,5	70	1,0	1,0	1,0	75,60	61,56	69,50
2,50	0,5	45	1,0	-1,0	0,0	71,60	58,33	64,60
1,25	0,5	45	-1,0	-1,0	0,0	0,40	0,12	0,20
1,87	0,5	20	0,0	-1,0	-1,0	91,40	73,52	84,54
1,87	0,5	70	0,0	-1,0	1,0	65,05	52,33	58,52
1,25	1,5	20	-1,0	0,0	-1,0	32,10	12,54	24,54
1,25	1,5	70	-1,0	0,0	1,0	15,50	8,33	12,52
1,25	2,5	45	-1,0	1,0	0,0	83,52	61,75	72,59
1,87	2,5	20	0,0	1,0	-1,0	99,30	73,50	85,52
1,87	2,5	70	0,0	1,0	1,0	85,49	63,45	70,87
2,5	2,5	45	1,0	1,0	0,0	85,50	62,59	69,33
2,5	1,5	20	1,0	0,0	-1,0	97,36	70,40	86,33
2,5	1,5	70	1,0	0,0	+1,0	67,69	58,33	55,46

#### 4.4.3.1 Estimation quantitative des effets des paramètres

Les différents effets ( effets principaux et effets d'interaction ) des paramètres considérés peuvent être calculés en utilisant la méthode des moindres carrés, en postulant le modèle mathématique défini par l'expression (41).

##### Effets principaux

L'estimation de l'effet principal, tel que, le pH, la masse de la bentonite ou la température est déterminée en faisant la demi-différence entre la moyenne arithmétique des réponses obtenues lorsque le paramètre est au niveau +1 et la moyenne des réponses obtenues lorsque ce même paramètre est au niveau -1 ou

$$C_i = \frac{N \left( \sum_{i=1} X_{1i} Y \right)}{N} \quad (42)$$

en utilisant l'expression suivante :

Avec  $i=1,2,\dots$

...

L'estimation des effets principaux des paramètres notés par  $C_1, C_2, C_3, C'_1, C'_2, C'_3$  et  $C''_1, C''_2$  et  $C''_3$  de gallium, de germanium et d'indium sont regroupés dans le tableau 24. Les coefficients  $C_0, C'_0$  et  $C''_0$  représentent la valeur moyenne des rendements de fixation des métaux.

Tableau 24: Estimation des effets principaux des paramètres

Eléments	Paramètres	Estimations des effets
Gallium	Rendement moyen ( $C_0$ ) pH Masse de la bentonite Température	$C_0= 63,12$ $C_1=20,18$ $C_2=21,23$ $C_3=-13,23$
Germanium	Rendement moyen ( $C_0$ ) pH Masse de la bentonite Température	$C'_0= 44,72$ $C'_1=16,57$ $C'_2=16,88$ $C'_3=-8,25$
Indium	Rendement moyen ( $C_0$ ) pH Masse de la bentonite Température	$C''_0= 54,77$ $C''_1=18,32$ $C''_2=17,63$ $C''_3=-12,15$

### Interprétation des effets principaux

Il en ressort des résultats du tableau 24 que les deux principaux effets importants sont le pH (variable  $X_1$ ) et la masse de la bentonite ( $X_2$ ) pour le gallium, le germanium et l'indium. Par exemple, pour le gallium, le rendement de fixation de gallium croît en moyenne de 40,36 % ( $20,18 \times 2$ ) quand le pH passe de 1,25 à 2,50 et il croît également en moyenne de 42,46 % ( $21,23 \times 2$ ) quand la masse de la bentonite passe de 0,50 à 2,50 g mais quand la température passe de 20 °C à 70°C le rendement décroît en moyenne de 26,46 % ( $13,23 \times 2$ ).

### Effets d'interaction

L'estimation de l'effet d'interaction des paramètres deux à deux ou trois à trois, tels que, pH-masse de la bentonite(variable  $X_{12}$ ), pH-température (variable  $X_{13}$ ) et masse de bentonite-température (variable  $X_{23}$ ) est déterminée en faisant la demi-différence entre la moyenne arithmétique des réponses obtenues lorsque le paramètre est au niveau +1 et la moyenne des réponses obtenues lorsque ce même paramètre est au niveau -1 ou en utilisant l'expression suivante :

$$C_{ij} = \frac{\sum_{i=1}^N (X_i X_j)_i Y}{N}, \quad (43)$$

Avec  $i=1, j=2,\dots$

Les estimation des effets d'interaction des paramètres notés par  $C_{12}$ ,  $C_{23}$ ,  $C_{13}$ ,  $C'_{12}$ ,  $C'_{23}$ ,  $C'_{13}$  et  $C''_{12}$ ,  $C''_{23}$ ,  $C''_{13}$  sont regroupés dans le tableau 25.

Tableau 25: Estimation des effets d'interaction des paramètres

Eléments	Paramètres	Estimations des effets
Gallium	pH-masse de bentonite Masse de bentonite-Température pH- température	$C_{12}=-10,24$ $C_{23}= 3,30$ $C_{13}=-6,09$
Germanium	pH-masse de bentonite Masse de bentonite-Température pH- température	$C'_{12}=-15,04$ $C'_{23}= 5,33$ $C'_{13}=-1,53$
Indium	pH-masse de bentonite Masse de bentonite-Température pH- température	$C''_{12}=-12,79$ $C''_{23}= 1,38$ $C''_{13}=-5,47$

### ***Interprétation des effets d'interaction des paramètres ( cas du gallium)***

L'interaction numérique des effets d'interactions des différents paramètres concernant l'adsorption de gallium est visualisée par les figures 42-44.

#### **Interaction $C_{12}$ entre le pH-masse de bentonite ( $C_{12} = -10,24$ )**

Cette valeur qui représente l'effet d'interaction entre le pH et la masse de bentonite paraît très importante. Son interprétation est donnée par la figure 42.

Les valeurs figurant dans chaque case arrondie sont obtenues en faisant la moyenne des résultats expérimentaux (rendements de fixation de gallium, tableau 23) issus des expériences présentées par les carrés entourant chaque case.

La valeur 65,25 % est la moyenne de tous les rendements des expériences effectuées à pH=2,5 et 0,5 g de bentonite. En fixant le pH à 2,5 et en faisant varier la masse de bentonite de 0,5 à 2,5 g, le rendement de fixation passe de 65,25 à 87,03 % tandis qu'à pH = 1,25 et avec la même variation de la masse de bentonite, le rendement de fixation passe de 24,66 à 82,89 % ( variation de rendement est très importante).

En fixant la masse de bentonite à 0,5 g et en faisant varier le pH de 1,25 à 2,5, le rendement de fixation passe de 24,66 à 65,25 % tandis qu'à 2,5 g ( masse de bentonite ) et avec la même variation du pH, le rendement passe de 82,89 à 87,03 % ( variation moins importante ).

#### **Interaction $C_{13}$ entre le pH-température ( $C_{13} = -6,09$ )**

Cette valeur qui représente l'effet d'interaction entre le pH et la température paraît moins importante. Son interprétation est donnée par la figure 43.

Les valeurs figurant dans chaque case arrondie sont obtenues en faisant la moyenne des résultats expérimentaux ( rendements de fixation de gallium, tableau 23) issus des expériences présentées par les carrés entourant chaque case.

La valeur 96,92 % est la moyenne de tous les rendements des expériences effectuées à pH=2,5 et température = 20 °C.

En fixant le pH à 2,5 et en faisant varier la température de 20 à 70 °C, le rendement de fixation passe de 96,92 à 58,01 % (diminution du rendement), tandis qu'à pH = 1,25 et avec la même variation de la température, le rendement de fixation passe de 44,66 à 27,07 % ( diminution du rendement ).

En fixant la température à 20°C et en faisant varier le pH de 1,25 à 2,5, le rendement de fixation passe de 44,66 à 96,92 % ( variation importante) tandis qu'avec une température de 70°C et avec la même variation du pH, le rendement passe de 27,07 à 58,01% ( variation relativement importante ).

#### **Interaction C<sub>23</sub> entre la masse de bentonite – température (C<sub>23</sub> = 3,30 )**

Cette valeur qui représente l'effet d'interaction entre la masse de bentonite et la température paraît faible. Son interprétation est donnée par la figure 44.

Les valeurs figurant dans chaque case arrondie sont obtenues en faisant la moyenne des résultats expérimentaux ( rendements de fixation de gallium, tableau 23) issus des expériences présentées par les carrés entourant chaque case.

La valeur 99,68 % est la moyenne de tous les rendements des expériences effectuées à une masse de bentonite =2,5 et température = 20 °C.

En fixant la masse de bentonite à 2,5 et en faisant varier la température de 20 °C à 70 °C, le rendement de fixation passe de 99,68 à 75,50 % (diminution du rendement), tandis qu'à une masse de bentonite = 0,5 g et avec la même variation de la température, le rendement de fixation passe de 44,66 à 27,07 % ( diminution importante du rendement ).

En fixant la température à 20°C et en faisant varier la masse de bentonite de 0,5 à 2,5, le rendement de fixation passe de 62,32 à 99,68 % ( variation importante) tandis qu'avec une température de 70°C et avec la même variation de la masse de bentonite, le rendement passe de 32,03 à 75,50% ( variation importante ).

Les estimations des effets d'interaction des paramètres ( pH, masse de bentonite et température ) entre eux permettent de conclure que l'effet d'interaction du pH - masse de bentonite se classe en premier lieu, suivi de l'effet pH- température et en dernier lieu l'effet correspond à la masse de bentonite - température.

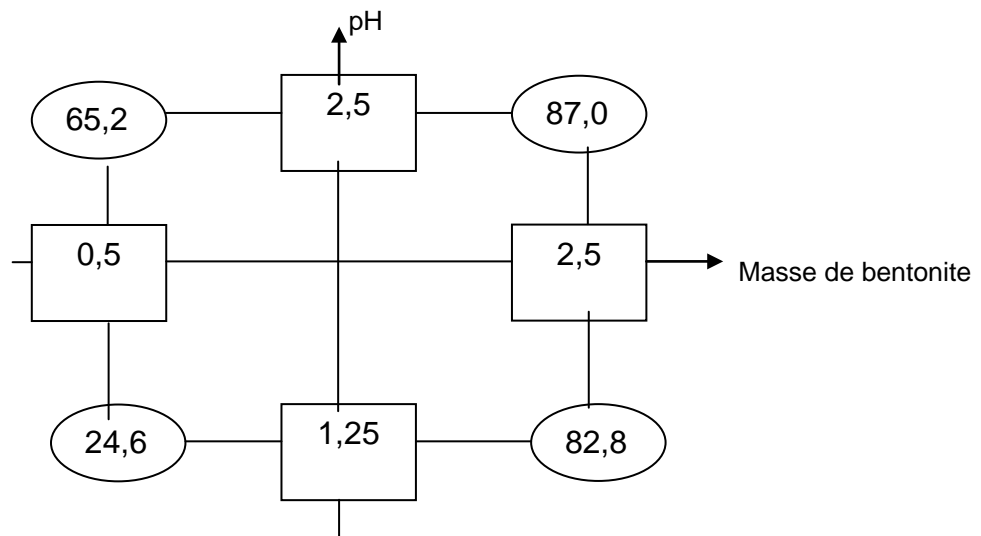


Figure 42 : Interaction  $C_{12}$  entre pH-masse de bentonite.

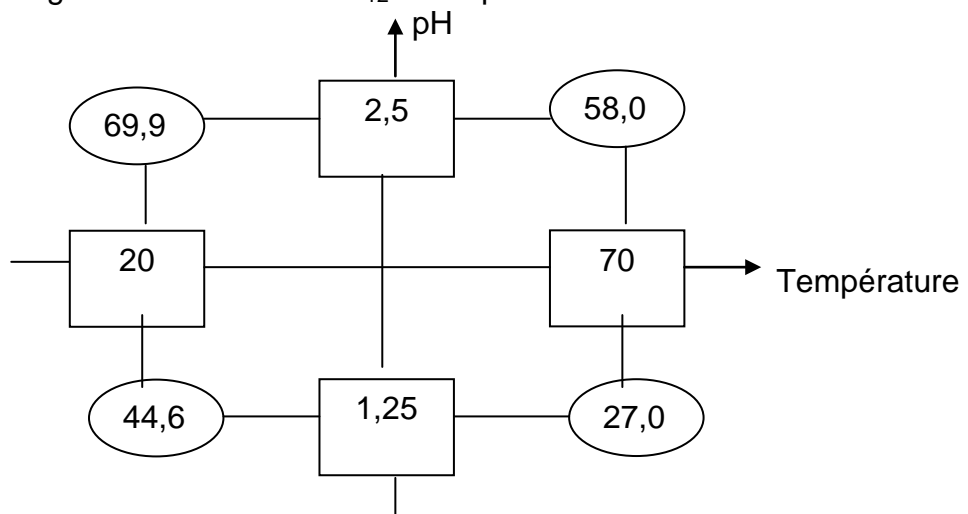
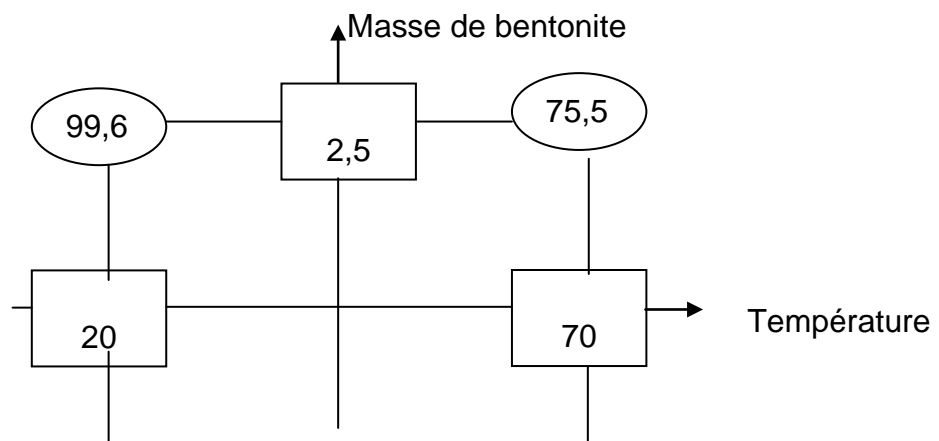


Figure 43 : Interaction  $C_{13}$  entre pH- température



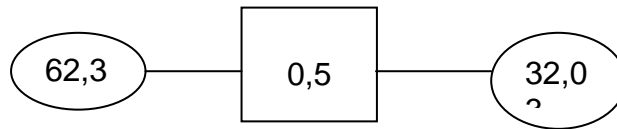


Figure 44: Interaction  $C_{23}$  entre la masse de bentonite –température

### Interprétation des effets d'interaction des paramètres ( cas du germanium)

L'interaction numérique des effets d'interactions des différents paramètres peut être visualisée par les Figures 45-47.

### Interaction $C'_{12}$ entre le pH-masse de bentonite ( $C'_{12} = -15,04$ )

Cette valeur qui représente l'effet d'interaction entre le pH et la masse de bentonite paraît très importante. Son interprétation est donnée par la figure 45.

La valeur 47,04 % est la moyenne de tous les rendements des expériences effectuées à pH=2,5 et 0,5 g de bentonite. En fixant le pH à 2,5 et en faisant varier la masse de bentonite de 0,5 à 2,5 g, le rendement de fixation passe de 47,04 à 68,22 % tandis qu'à pH = 1,25 et avec la même variation de la masse de bentonite, le rendement de fixation passe de 0,35 à 62,49 % ( variation de rendement est très importante).

En fixant la masse de bentonite à 0,5 g et en faisant varier le pH de 1,25 à 2,5, le rendement de fixation passe de 0,35 à 47,04 % tandis qu'à 2,5 g ( masse de bentonite ) et avec la même variation du pH, le rendement passe de 62,49 à 68,22 % ( variation très faible ).

### Interaction $C'_{13}$ entre le pH-température ( $C'_{13} = 5,33$ )

Cette valeur qui représente l'effet d'interaction entre le pH et la température paraît moins importante. Son interprétation est donnée par la figure 46.

La valeur 96,92 % est la moyenne de tous les rendements des expériences effectuées à pH=2,5 et température = 20 °C.

En fixant le pH à 2,5 et en faisant varier la température de 20 à 70 °C, le rendement de fixation passe de 96,92 à 58,01 % ( diminution du rendement ), tandis qu'à pH = 1,25 et avec la même variation de la température, le rendement de fixation passe de 44,66 à 27,07 % ( diminution du rendement ).

En fixant la température à 20°C et en faisant varier le pH de 1,25 à 2,5, le rendement de fixation passe de 44,66 à 96,92 % ( variation importante) tandis qu'avec une température de 70°C et avec la même variation du pH, le rendement passe de 27,07 à 58,01% ( variation relativement importante ).

### Interaction $C'_{23}$ entre la masse de bentonite – température ( $C'_{23} = -1,53$ )

Cette valeur qui représente l'effet d'interaction entre la masse de bentonite et la température paraît faible. Son interprétation est donnée par la figure 47.

La valeur 99,68 % est la moyenne de tous les rendements des expériences effectuées à une masse de bentonite =2,5 et température = 20 °C.

En fixant la masse de bentonite à 2,5 et en faisant varier la température de 20 à 70°C, le rendement de fixation passe de 99,68 à 75,50 % ( diminution du rendement ), tandis qu'à une masse de bentonite = 0,5 g et avec la même variation de la température, le rendement de fixation passe de 44,66 à 27,07 % ( diminution importante du rendement ).

En fixant la température à 20°C et en faisant varier la masse de bentonite de 0,5 à 2,5, le rendement de fixation passe de 62,32 à 99,68 % ( variation importante) tandis qu'avec une température de 70°C et avec la même variation de la masse de bentonite, le rendement passe de 32,03 à 75,50% ( variation importante ).

Les estimations des effets d'interaction des paramètres ( pH, masse de bentonite et température ) entre eux permettent de conclure que l'effet d'interaction du pH-masse de bentonite se classe en premier lieu, suivi de l'effet pH- température et en dernier lieu l'effet correspond à la masse de bentonite-température.

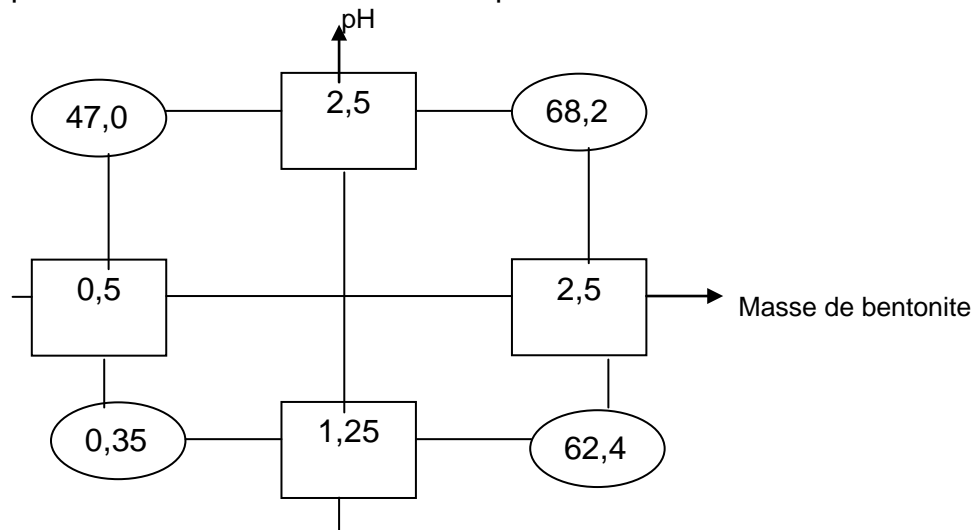


Figure 45: Interaction C'12 entre le pH et la masse de bentonite.

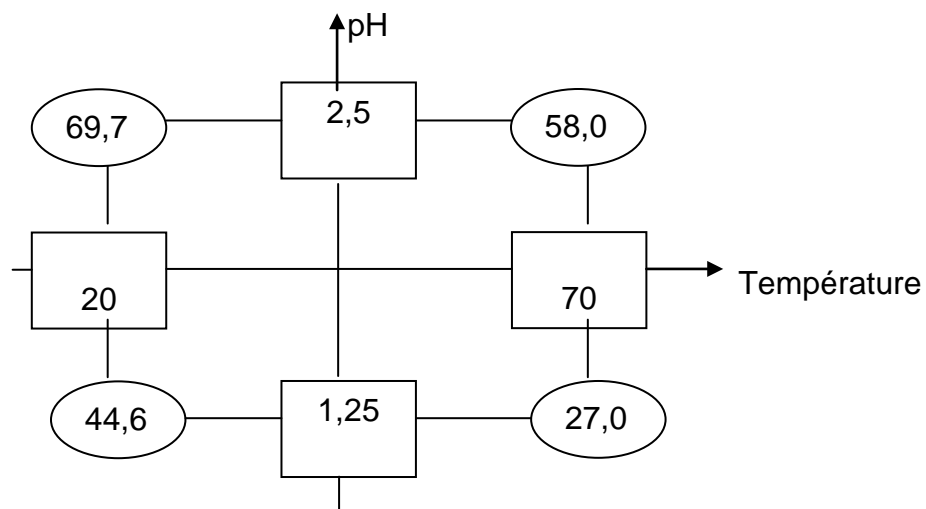


Figure 46: Interaction C'13 entre le pH et la température

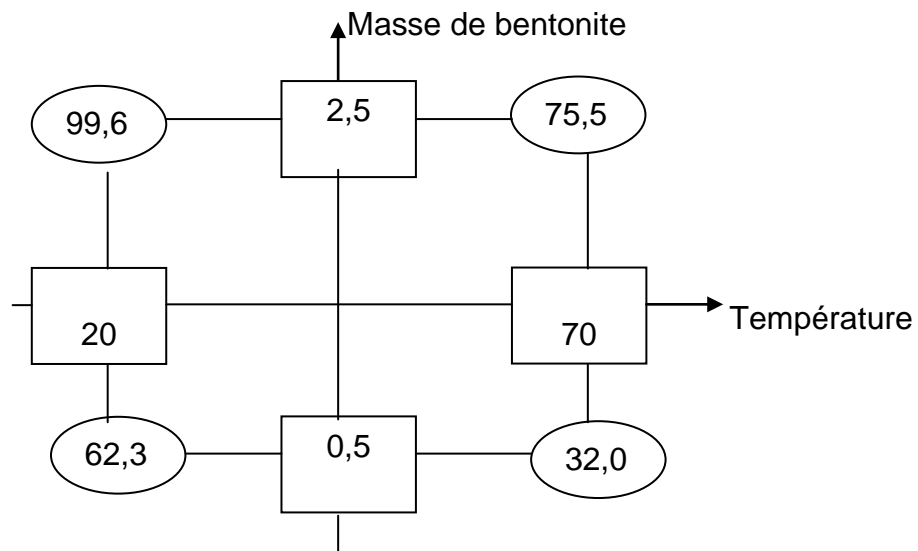


Figure 47: Interaction  $C'_{23}$  entre la masse de bentonite et la température

### Interprétation des effets d'interaction des paramètres (cas de l'indium)

L'interaction numérique des effets d'interactions des différents paramètres peut être visualisée par les figures 48-50

#### Interaction $C''_{12}$ entre le pH-masse de bentonite ( $C''_{12} = -12,79$ )

Cette valeur qui représente l'effet d'interaction entre le pH et la masse de bentonite paraît très importante. Son interprétation est donnée par la figure 48.

La valeur 57,52 % est la moyenne de tous les rendements des expériences effectuées à pH=2,5 et 0,5 g de bentonite. En fixant le pH à 2,5 et en faisant varier la masse de bentonite de 0,5 à 2,5 g, le rendement de fixation passe de 57,52 à 75,09% tandis qu'à pH = 1,25 et avec la même variation de la masse de bentonite, le rendement de fixation passe de 0,55 à 70,90 % ( variation de rendement est très importante).

En fixant la masse de bentonite à 0,5 g et en faisant varier le pH de 1,25 à 2,5, le rendement de fixation passe de 0,55 à 57,52 % tandis qu'à 2,5 g ( masse de bentonite ) et avec la même variation du pH, le rendement passe de 70,90 à 75,09 % ( variation moins importante ).

#### Interaction $C''_{13}$ entre le pH-température ( $C''_{13} = -5,47$ )

Cette valeur qui représente l'effet d'interaction entre le pH et la température paraît moins importante. Son interprétation est donnée par la figure 49.

La valeur 86,70 % est la moyenne de tous les rendements des expériences effectuées à pH=2,5 et température = 20 °C.

En fixant le pH à 2,5 et en faisant varier la température de 20 à 70 °C, le rendement de fixation passe de 86,70 % à 50,15 % ( diminution du rendement ), tandis qu'à pH = 1,25 et avec la même variation de la température, le rendement de fixation passe de 37,11 à 22,43 % ( diminution du rendement ).

En fixant la température à 20°C et en faisant varier le pH de 1,25 à 2,5, le rendement de fixation passe de 37,11 à 86,70 % ( variation importante) tandis qu'avec une température de 70°C et avec la même variation du pH, le rendement passe de 22,43 à 50,15% ( variation relativement importante ).

### Interaction $C''_{23}$ entre la masse de bentonite - température ( $C''_{23} = 1,38$ )

Cette valeur qui représente l'effet d'interaction entre la masse de bentonite et la température paraît faible. Son interprétation est donnée par la figure 50.

La valeur 87,47 % est la moyenne de tous les rendements des expériences effectuées à une masse de bentonite =2,5 et température = 20 °C.

En fixant la masse de bentonite à 2,5 et en faisant varier la température de 20 à 70°C, le rendement de fixation passe de 87,47 à 64,98 % (diminution du rendement), tandis qu'à une masse de bentonite = 0,5 g et avec la même variation de la température, le rendement de fixation passe de 56,08 à 28,07 % (diminution importante du rendement).

En fixant la température à 20°C et en faisant varier la masse de bentonite de 0,5 à 2,5, le rendement de fixation passe de 56,08 à 87,47 % ( variation importante) tandis qu'avec une température de 70°C et avec la même variation de la masse de bentonite, le rendement passe de 28,07 à 64,98% ( variation importante ).

Les estimations des effets d'interaction des paramètres ( pH, masse de bentonite et température ) entre eux permettent de conclure que l'effet d'interaction du pH-masse de bentonite se classe en premier lieu, suivi de l'effet pH- température et en dernier lieu l'effet correspond à la masse de bentonite-température.

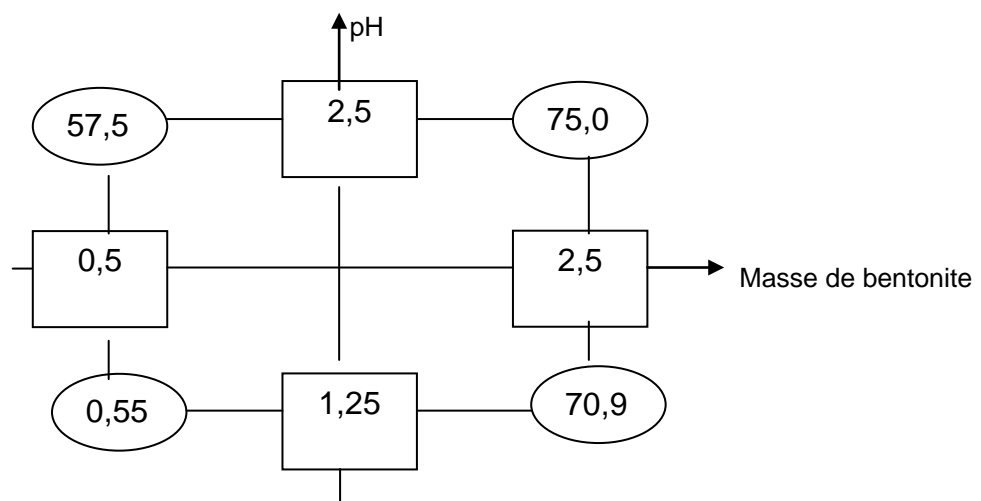


Figure 48: Interaction  $C''_{12}$  entre le pH et la masse de bentonite.

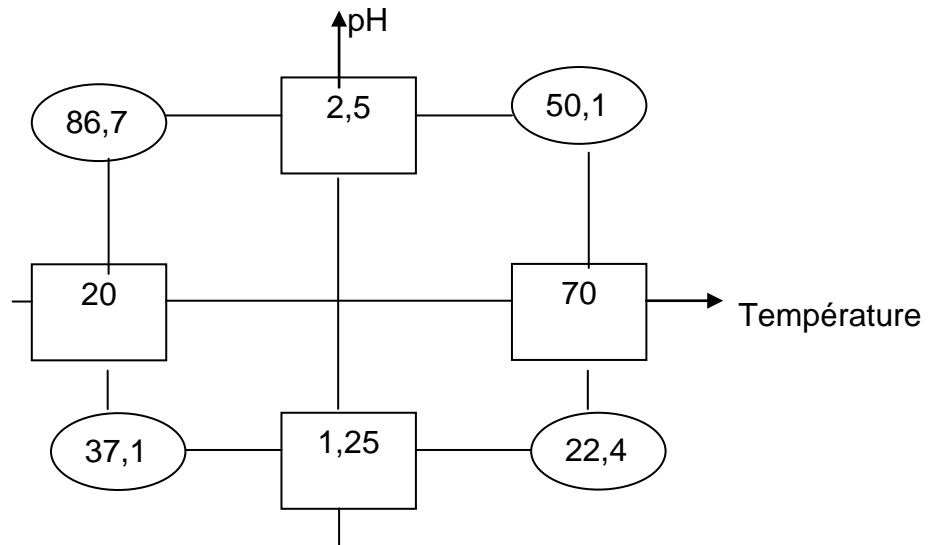


Figure 49: Interaction  $C''_{13}$  entre le pH et la température.

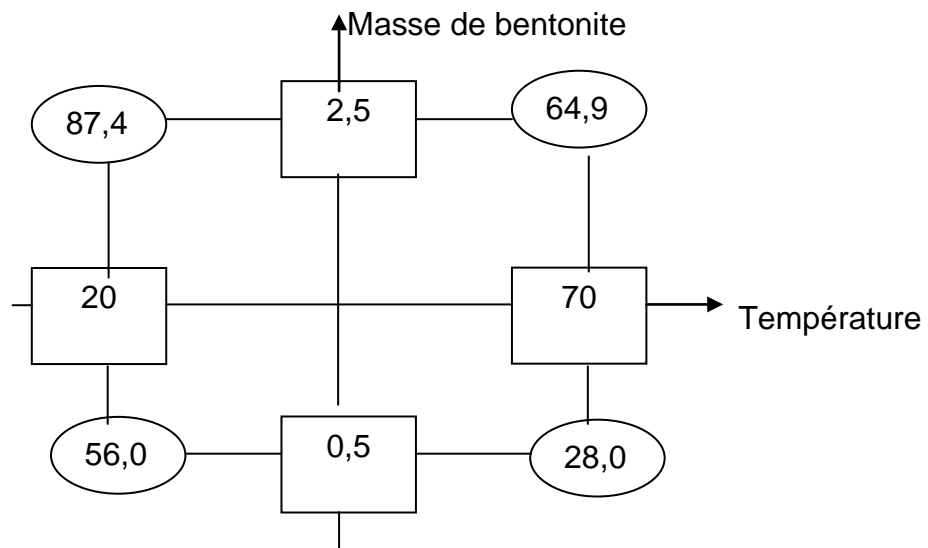


Figure 50: Interaction  $C''_{23}$  entre la masse de bentonite et la température

#### 4.4.3.2 Modélisation des conditions opératoires de fixation

Pour mieux décrire les résultats expérimentaux nous avons utilisé le modèle mathématique défini par l'expression (41).

##### a) Résolution par la méthode des moindres carrés [76]

Pour déterminer les coefficients  $C_k$  de l'équation (41) par la méthode des moindres carrés, nous posons :

$$B = \sum_{i=1}^N (\eta_i - \eta_{th})^2 \quad (44)$$

Avec N : le nombre d'expériences du plan factoriel ( N=20 ).

$\eta_i$  : le rendement expérimental d'adsorption de gallium, de germanium ou d'indium.

$\eta_{th}$ : le rendements d'adsorption de gallium, de germanium ou d'indium déterminé par le modèle.

Pour minimiser l'expression B, il suffit d'annuler sa première dérivée par rapport à chaque coefficient c'est à dire  $\frac{\partial B}{\partial C_j} = 0$ .

### **b) Application du modèle aux résultats expérimentaux**

$$\frac{\partial B}{\partial C_0} = 0 \Leftrightarrow 22C_0 = \sum_{i=1}^{20} \eta_i \quad (44) \quad \frac{\partial B}{\partial C_{12}} = 0 \Leftrightarrow 12C_{12} = \sum_{i=1}^{20} X_1 X_2 \eta_i \quad (48)$$

$$\frac{\partial B}{\partial C_1} = 0 \Leftrightarrow 18C_1 = \sum_{i=1}^{20} X_1 \eta_i \quad (45) \quad \frac{\partial B}{\partial C_{13}} = 0 \Leftrightarrow 12C_{13} = \sum_{i=1}^{20} X_1 X_3 \eta_i \quad (49)$$

$$\frac{\partial B}{\partial C_2} = 0 \Leftrightarrow 18C_2 = \sum_{i=1}^{20} X_2 \eta_i \quad (46) \quad \frac{\partial B}{\partial C_{23}} = 0 \Leftrightarrow 12C_{23} = \sum_{i=1}^{20} X_2 X_3 \eta_i \quad (50)$$

$$\frac{\partial B}{\partial C_3} = 0 \Leftrightarrow 18C_3 = \sum_{i=1}^{20} X_3 \eta_i \quad (47)$$

En utilisant les rendements expérimentaux pour chaque métal, nous déterminons les valeurs des coefficients. Le tableau 26 regroupe les valeurs des coefficients déterminés par le modèle et par expérience. Les méthodes de calculs des coefficients sont données en annexe 3.

De ce fait, le modèle proposé et décrit par l'expression (41) s'écrit :

### **Pour le gallium**

$$\eta_{\text{mod}} = 63,11 + 17,93X_1 + 18,86X_2 - 11,65X_3 - 15,04X_1X_2 - 5,33X_1X_3 + 1,53X_2X_3 - (51)$$



## Pour le germanium

$$\eta_{\text{mod}}=47,33+14,73X_1+14,51X_2-8,00X_3-10,24X_1X_2-6,09X_1X_3+3,30X_2X_3 \quad (52)$$

## Pour l'indium

$$\eta_{\text{mod}}=54,77+16,28X_1+15,67X_2-10,80X_3-12,79X_1X_2-5,47X_1X_3+1,38X_2X_3 \quad (53)$$

Les équations (51), (52) et (53) sont présentées respectivement par les équations (54), (55) et (56) en utilisant les coordonnées réelles données par :

$$X_1 = \frac{pH - 1,88}{0,63}, X_2 = \frac{MB - 1,5}{1}, X_3 = \frac{T - 45}{25}$$

Avec MB= masse de la bentonite

$$\eta_{\text{mod}}=-25,45+54,81pH+60,99MB-0,69T-23,87pHxMB-0,21pHxT+0,061MBxT \quad (54)$$

$$\eta_{\text{mod}}=-1201,24+469,20pH+39,24MB-17,66T-16,25pHxMB-9,67pHxT+0,132MBxT \quad (55)$$

$$\eta_{\text{mod}}=-633,12+80,57pH+51,36MB-15,68T-20,30pHxMB-86,15pHxT+0,055MBxT \quad (56)$$

Les expressions (54), (55) et (56) relatives à l'adsorption du gallium, du germanium et de l'indium montrent que :

le pH pris individuellement influe positivement sur l'adsorption. Cependant, les interactions du pH-température et du pH - masse de bentonite ont des effets négatifs sur l'adsorption. Ceci est confirmé par les coefficients  $C_1 = 63,12$ ,  $C_{12} = -10,24$  et  $C_{13} = -6,09$  (pour le gallium) ,  $C'_1 = 44,72$ ,  $C'_{12} = -15,04$  et  $C'_{13} = -1,53$  (pour le germanium) et  $C''_1 = 54,77$ ,  $C''_{12} = -12,79$  et  $C''_{13} = -5,47$  ( pour l'indium ).

La masse de bentonite prise individuellement influe positivement sur l'adsorption. Cependant, l'interaction de la masse de bentonite - pH est négatif. Ceci est confirmé par les coefficients  $C_2 = 21,23$  et  $C_{12} = -15,04$  ( pour le gallium),  $C'_2 = 16,88$  et  $C'_{12} = -10,24$  ( pour le germanium) et  $C''_2 = 17,63$  et  $C''_{12} = -12,79$  ( pour l'indium).

La température prise individuellement influe négativement sur l'adsorption. Cependant, l'interaction de la température-masse de bentonite est légèrement positive. Ceci est confirmé par les coefficients  $C_3 = -13,23$  et  $C_{23} = 1,53$  ( pour le gallium),  $C'_3 = -8,25$  et  $C'_{23} = 3,30$  ( pour le germanium) et  $C''_3 = -12,15$  et  $C''_{23} = 1,38$  ( pour l'indium).

### 4.4.3.3 Comparaison entre les résultats du modèle et les résultats expérimentaux

La comparaison des rendements expérimentaux et ceux calculés par le modèle peut se faire par deux méthodes.

La première méthode consiste à tracer les rendements calculés en fonction des rendements expérimentaux correspondants et déterminer par la suite l'écart par

rapport à la bissectrice. Les résultats de comparaisons illustrés par la Figure 51 montrent qu'il y a trois possibilités pour interpréter cet écart :

1<sup>er</sup> cas : Les points des rendements qui sont au-dessus de cette bissectrice montrent que le modèle surévalue les expériences réalisées.

2<sup>ème</sup> : Les points des rendements qui sont en dessous de cette bissectrice montrent que ce modèle sous-évalue ces mêmes expériences.

3<sup>ème</sup> : Les points des rendements ( à partir de 60 % ) qui sont au voisinage de cette bissectrice décrivent parfaitement le modèle proposé.

Pour valider le modèle mathématique proposé, il faut calculer la précision exprimée par la relation suivante:

$$P_{moy}(\%) = 100 - \frac{\sum_{i=1}^N \left( \frac{R_{mod} - R_{exp}}{R_{exp}} \right) \times 100}{N} \quad (57)$$

$\eta_{modi}$  : rendement de l'expérience i calculé par le modèle

$\eta_{expi}$  : rendement réel de l'expérience i.

L'application du modèle qui est défini dans le domaine expérimental suivant:  $1,25 \leq \text{pH} \leq 2,50$  -  $0,50\text{g} \leq \text{masse de bentonite} \leq 2,5 \text{ g}$  -  $20^\circ\text{C} \leq T \leq 70^\circ\text{C}$ , a permis de donner une précision moyenne de 88 % pour la fixation du gallium et 89 % pour le germanium et l'indium.

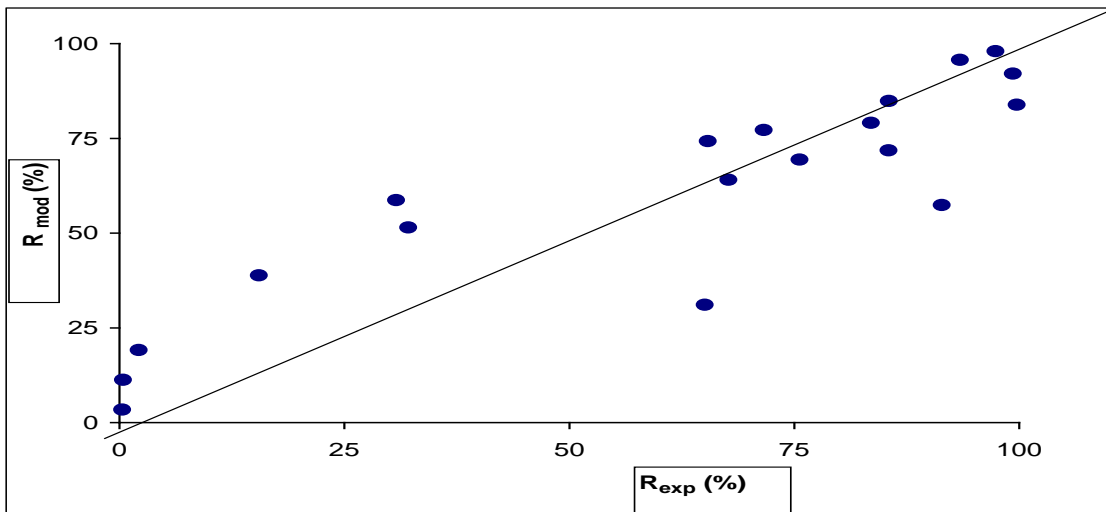


Figure 51 : Comparaison entre les rendements calculés par le modèle et les rendements expérimentaux.

La deuxième méthode se fait par les calculs des écarts entre les valeurs calculées et expérimentales données. Le tableau 27 résume les résultats de comparaison entre ces valeurs où les écarts entre elles sont minimales pour les rendements supérieurs à 60%.

Tableau 27: Comparaison des coefficients calculés par le modèle et déterminés expérimentalement

Elément	Coefficient déterminés expérimentalement	Coefficients calculés par le modèle	Différence
Gallium	$C_0=63,12$ $C_1=20,18$ $C_2=21,23$ $C_3=-13,23$ $C_{12}=-10,24$ $C_{23}=3,30$ $C_{13}=-6,09$	$C_0=63,11$ $C_1=17,93$ $C_2=18,86$ $C_3=-11,65$ $C_{12}=-15,04$ $C_{23}=1,53$ $C_{13}=-5,33$	0,01 2,25 2,37 -1,58 4,80 1,77 -0,76
Germanium	$C'_0=44,72$ $C'_1=16,57$ $C'_2=16,88$ $C'_3=-8,25$ $C'_{12}=-15,04$ $C'_{23}=5,33$ $C'_{13}=-1,53$	$C'_0=47,34$ $C'_1=14,73$ $C'_2=14,51$ $C'_3=-8,00$ $C'_{12}=-10,24$ $C'_{23}=3,30$ $C'_{13}=-6,09$	-2,62 1,84 2,37 -0,25 -4,80 2,03 4,50
Indium	$C''_0=54,77$ $C''_1=18,32$ $C''_2=17,63$ $C''_3=-12,15$ $C''_{12}=-12,79$ $C''_{23}=1,38$ $C''_{13}=-5,47$	$C''_0=54,77$ $C''_1=16,28$ $C''_2=15,67$ $C''_3=-10,80$ $C''_{12}=-12,79$ $C''_{23}=1,38$ $C''_{13}=-5,47$	0 2,04 1,96 -1,35 0 0 0

Tableau 26 : Résultats des rendements d'adsorption expérimentaux et calculés du gallium, du germanium et de l'indium

pH	Masse de bentonite (g)	Température (°C)	Rendement %		Ecart	Rendement %		Ecart	Rendement %		Différence
			ts $\eta_{expGa}$	$\eta_{modGa}$		s $\eta_{expGe}$	$\eta_{modGe}$		ts $\eta_{expln}$	$\eta_{modIn}$	
1,25	0,5	20	2,15	19,132	16,982	0,75	12,7422	11,9922	2,15	16,744	15,494
2,50	0,5	20	93,40	95,732	2,332	72,33	74,8588	2,5288	93,40	85,814	3,364
1,25	2,5	20	99,73	83,872	-15,858	70,4	56,2922	-14,1078	99,73	70,892	-14,658
2,50	2,5	20	100	100,312	0,312	80,52	77,4488	-3,0712	100	88,814	-2,516
1,25	0,5	70	0,30	3,432	3,132	0,18	2,9822	2,8022	0,30	3,32	3,12
2,50	0,5	70	30,75	58,712	27,962	10,45	40,7388	30,2888	30,75	50,53	25,03
1,25	2,5	70	65,40	74,292	8,892	55,33	58,4122	3,0822	65,40	62,984	8,424
2,50	2,5	70	75,60	69,412	-6,188	61,56	55,2088	-6,3512	75,60	59,046	-10,454
2,50	0,5	45	71,60	77,222	5,622	58,33	57,7988	-0,5312	71,60	68,172	3,572
1,25	0,5	45	0,40	11,282	10,882	0,12	7,8622	7,7422	0,40	10,032	9,832
1,87	0,5	20	91,40	57,432	-33,968	73,52	43,8005	-29,7195	91,40	51,279	-33,261
1,87	0,5	70	65,05	31,072	-33,978	52,33	21,8605	-30,4695	65,05	26,925	-31,595
1,25	1,5	20	32,10	51,502	19,402	12,54	34,5172	21,9772	32,10	43,818	19,278
1,25	1,5	70	15,50	38,862	23,362	8,33	30,6972	22,3672	15,50	33,152	20,632
1,25	2,5	45	83,52	79,082	-4,438	61,75	57,3522	-4,3978	83,52	66,938	-5,652
1,87	2,5	20	99,30	92,092	-7,208	73,5	66,8705	-6,6295	99,30	79,853	-5,667
1,87	2,5	70	85,49	71,852	-13,638	63,45	56,8105	-6,6395	85,49	61,015	-9,855
2,5	2,5	45	85,50	84,862	-0,638	62,59	66,3288	3,7388	85,50	73,93	4,6
2,5	1,5	20	97,36	98,022	0,662	70,4	76,1538	5,7538	97,36	87,314	0,984
2,5	1,5	70	67,69	64,062	-3,628	58,33	47,9738	-10,3562	67,69	54,788	-0,672

#### 4.4.3.4 Optimisation des conditions opératoires de fixation [77]

L'optimisation est un ensemble de techniques permettant de trouver les valeurs de variables qui rendent optimale une fonction de réponse. Sur le plan mathématique, cela correspond à la recherche des extremums de fonction de plusieurs variables dans le domaine des sciences appliquées. Il s'agit en fin de compte de trouver l'optimum de la réponse des opérations industrielles ou d'expériences au laboratoire. Ainsi, pour trouver les valeurs optimales, il suffit d'annuler la dérivé première des équations (51), (52) et (53). Après l'annulation, les systèmes d'équations pour chaque métal sont:

##### Pour le gallium

$$\frac{\partial \eta_{\text{mod}}}{\partial X_1} = 17,93 - 15,04X_2 - 5,33X_3 = 0 \text{ ---- (58)} \quad \frac{\partial \eta_{\text{mod}}}{\partial X_2} = 18,86 - 15,04X_1 - 1,53X_3 = 0 \text{ ---- (59)}$$

$$\frac{\partial \eta_{\text{mod}}}{\partial X_3} = -11,65 - 5,33X_1 - 5,33X_2 = 0 \text{ ---- (60)}$$

##### Pour le germanium

$$\frac{\partial \eta_{\text{mod}}}{\partial X_1} = 14,73 - 10,24X_2 - 6,09X_3 = 0 \text{ ---- (61)} \quad \frac{\partial \eta_{\text{mod}}}{\partial X_2} = 14,51 - 10,24X_1 + 3,30X_3 = 0 \text{ ---- (62)}$$

$$\frac{\partial \eta_{\text{mod}}}{\partial X_3} = -8,00 - 6,09X_1 + 3,30X_3 = 0 \text{ ---- (63)}$$

##### Pour l'indium

$$\frac{\partial \eta_{\text{mod}}}{\partial X_1} = 16,28 - 12,79X_2 - 5,47X_3 = 0 \text{ ---- (64)}$$

$$\frac{\partial \eta_{\text{mod}}}{\partial X_2} = 15,67 - 12,79X_1 + 1,38X_3 = 0 \text{ ---- (65)}$$

$$\frac{\partial \eta_{\text{mod}}}{\partial X_3} = -10,86 - 5,47X_1 + 1,38X_2 = 0 \text{ ---- (66)}$$

Pour déterminer les variables centrées réduites  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$  nous résolvons le système d'équation à trois inconnues pour chaque métal.

Pour le gallium, Le système d'équations (58), (59) et (60) admet la solution suivante :  $X_1 = 0,22$   $X_2 = -1,60$  et  $X_3 = -8,40$ , nous remarquons les valeurs de :  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$  sont hors intervalle puisque :  $X_1 = +1$ ,  $X_2 = -1$  et  $X_3 = -1$ , donc la solution adaptée à la fixation du gallium est les limites suivantes qui donnent l'optimum. On prend  $X_{1\text{opt}} = +1$ ,  $X_{2\text{opt}}$  et  $X_{3\text{opt}} = -1$ . On passe aux coordonnées réelles, on obtient les conditions optimales : pH = 2,50, masse de bentonite = 0,50 g et température = 20°C avec un rendement optimal est de 92,55 %.

Pour le germanium, le système d'équations (61), (62) et (63) admet la solution suivante :  $X_1 = 0,44$   $X_2 = 3,23$  et  $X_3 = -3,03$ . La solution adaptée à la fixation du germanium est les limites suivantes qui donnent l'optimum. On prend  $X_{1opt} = +1$ ,  $X_{2opt} = +1$  et  $X_{3opt} = -1$ . Les conditions optimales sont: pH = 2,50, masse de bentonite = 2,50 g et température = 20°C avec un rendement optimal est de 94,10%.

Pour l'indium, le système d'équations (64), (65) et (66) admet la solution suivante:  $X_1 = -0,21$   $X_2 = 6,66$  et  $X_3 = -1,34$ . La solution adaptée à la fixation de l'indium est les limites suivantes:  $X_{1opt} = -1$ ,  $X_{2opt} = +1$  et  $X_{3opt} = -1$  et les conditions optimales sont: pH = 1,25, masse de bentonite = 2,50 g et température = 20°C avec un rendement optimal est de 91,30 %.

## 4.5 Conclusion

Le procédé développé concernant l'étude de la fixation du gallium, du germanium et de l'indium par une bentonite algérienne activée par voie chimique ( activation par  $H_2SO_4$ ) a permis l'éclaircissement des aspects suivants:

Les tests de fixation des métaux ont montré que la bentonite activée pourrait jouer le rôle d'un solvant (  $D_2EHPA$ , KELEX 100), notamment dans la récupération des métaux ayant de faibles concentrations.

La bentonite de charge traitée par voie chimique nécessite également un traitement thermique pour avoir plus d'informations sur les transformations des phases cristallines.

Vu les écarts faibles entre les résultats expérimentaux et les résultats calculés on conclut que ces résultats expérimentaux peuvent être décrits par le modèle proposé.

Les conditions optimales de fixation du gallium, du germanium et de l'indium déterminées par le modèle proposé sont :

Pour le gallium et le germanium : pH= 2,50, masse de bentonite = 2,50 g, Température = 20°C et les volumes des solutions du gallium et du germanium = 100 ml.

Pour l'indium : pH= 1,25, masse de bentonite = 2,50 g et Température = 20°C et le volume de la solution de In= 100 ml. Ces conditions appartiennent au domaine expérimental proposé.

# **Conclusion générale**

L'objectif principal de ce travail est de développer des procédés de traitement des résidus de zinc provenant de l'unité d'électrolyse de Ghazaouet (Tlemcen) et la récupération des métaux de valeur tels que le gallium, le germanium et l'indium par extraction.

L'étude consacrée au développement de ces procédés a permis d'en tirer les conclusions suivantes :

L'application du procédé de traitement des résidus à l'échelle laboratoire en vue d'éliminer le zinc dont les paramètres suivants ont été examinés ( température, vitesse d'agitation, classe granulométrique ) a montré que le taux d'élimination du zinc est de 70%.

Pour évaluer ces métaux de valeur, une application du procédé de grillage a été effectuée sur les résidus de zinc entre 600 et 1000°C. Cette étude a montré que ce procédé a permis l'augmentation des concentrations du gallium, du germanium et de l'indium respectivement de 300 à 550 µg/g, de 30 à 80 µg/g et de 180 à 210 µg/g, en raison de la conversion leurs sulfures en oxydes.

L'application du procédé de jarosite a fait l'objet d'une étude de recherche dans le but est de précipiter le fer sous forme de jarosite. Cette étude a montré que les différents types de jarosites élaborées dans différentes conditions et analysées par la DRX répondent aux spécifications et à la référence standard utilisée.

L'application du procédé d'extraction liquide - liquide en utilisant une phase organique, soit le D<sub>2</sub>EHPA, le TBP ou le kelex 100 dilués dans le kérosène traité a montré que :

l'extraction du gallium, germanium et de l'indium par le D<sub>2</sub>EHPA dépend de l'évaluation des paramètres suivants, à savoir ; la concentration de l'extractant, le pH de la solution et le rapport phase organique- phase aqueuse choisis dans le domaine expérimental proposé.

L'étude de l'influence de ces paramètres selon le plan d'expériences a permis l'augmentation des rendements d'extraction des métaux. L'aspect thermodynamique a facilité l'identification des structures des chélates extraits ainsi que la détermination leurs constantes d'extraction.

Les tests d'extraction du gallium, du germanium et de l'indium par le TBP dilué dans le kérosène à 20 % ont montré que la présence des sels ( NaNO<sub>3</sub>) comme étant une source de nitrates, par action de relargage, permettent l'augmentation des coefficients de distribution des métaux. Il a été constaté également que l'augmentation de dilution du TBP au-delà de 20 % n'a aucun effet sur l'extraction. Concernant le milieu d'extraction, il s'est avéré que la gamme de concentration comprise entre 3 M à 6 M est favorable pour l'augmentation des coefficients de distribution des métaux. L'étude de l'influence de la température sur l'extraction permet la détermination de  $\Delta H$  qui a montré que les réactions d'extraction du gallium, du germanium et de l'indium sont des réactions endothermiques.

Les tests d'extraction du gallium, du germanium et de l'indium par le Kelex 100 ont

montré que la cinétique d'extraction est lente. Donc, il a été jugé nécessaire d'introduire un modifiant, en l'occurrence, le 1-décanol à 10 % pour améliorer la cinétique. Dans ces conditions, le kelex 100 devient très sélectif pour le gallium par rapport au germanium et à l'indium.

L'application du procédé d'extraction solide - liquide en utilisant la phase solide, une bentonite de "charge" traitée par l'acide sulfurique de concentrations différentes allant de 0,50 M à 2,00 M a permis de d'évaluer l'influence des paramètres suivants : pH, masse de bentonite et température et de les optimiser. Le mécanisme réactionnel qui gouverne la réaction adsorbât- adsorbant est une fixation.

L'application du plan factoriel  $2^3$  nous a permis d'évaluer l'influence les interactions des paramètres considérés entre eux, modéliser les résultats expérimentaux et optimiser le processus fixation.

Les conditions optimales de fixation du gallium, du germanium et de l'indium déterminées par le modèle mathématique proposé sont :

Pour le gallium et le germanium : pH= 2,50, masse de bentonite = 2,50 g et Température = 20°C.

Pour l'indium : pH= 1,25, masse de bentonite = 2,50 g et Température = 20°C. Ces conditions appartiennent au domaine expérimental proposé.

Nous pouvons résumer ce travail de thèse par le schéma, figure 52 qui comprend les procédés développés à l'échelle laboratoire.

**Procédé A:** Traitement des résidus de zinc qui comprend:

Prétraitement par le procédé de grillage des résidus ( conversion des métaux sulfurés en oxydes en faisant varier la température de 600 à 1000°C). Les concentrations de Ga passent de 300 µg/g à 550 µg/g, de Ge passent de 30 µg/g à 60 µg/g et de In passent de 180 µg/g à 210 µg/g,

Traitement des résidus par  $H_2SO_4$  à différentes conditions opératoires ( $H_2SO_4$  , température et temps d'attaque ) . Les rendements de récupération de Ga, Ge et In dans les conditions optimales (T= 90°C, temps d'attaque des résidus = 2h et  $H_2SO_4$  ) sont respectivement: 88, 54 et 53 %.

**Procédé B:** Extraction liquide-liquide du gallium, du germanium et de l'indium par les extractants :  $D_2EHPA$ , Kelex 100 et le TBP.

**Extraction de Ga, Ge et In par  $D_2EHPA$  :**

Conditions d'extraction :  $[D_2EHPA] = 0,10$  à  $0,4$  M, T= 25°C,  $[Ga] = 7,89 \times 10^{-3}$  M,  $[Ge] = 0,83 \times 10^{-3}$  M et  $[In] = 1,23 \times 10^{-3}$  M. Les rendements d'extraction sont : 95,38 % pour Ga, 65,46 % pour Ge et 81,35 % pour In.

### **Extraction de Ga, Ge et In par Kelex 100 :**

Conditions d'extraction : [kelex 100] = 0,10 à 0,4 M, en présence de n-décaneol à 10 %, T= 25°C, [ Ga] =  $7,89 \times 10^{-3}$  M, [ Ge] =  $0,83 \times 10^{-3}$  M et [ In] =  $1,23 \times 10^{-3}$  M. Les rendements d'extraction sont : 68,49 % pour Ga, 15,25 % pour Ge et 36,10 pour In.

### **Extraction de Ga, Ge et In par TBP :**

Conditions d'extraction : [TBP] = 15 à 20 %, T= 25°C, [ Ga] =  $7,89 \times 10^{-3}$  M, [ Ge] =  $0,83 \times 10^{-3}$  M et [ In] =  $1,23 \times 10^{-3}$  M. Les rendements d'extraction sont : 65,45 % pour Ga, 27,33 % pour Ge et 32,10 pour In.

**Procédé C:** fixation du gallium, du germanium et de l'indium par une bentonite de charge traitée chimiquement comprend les étapes suivantes:

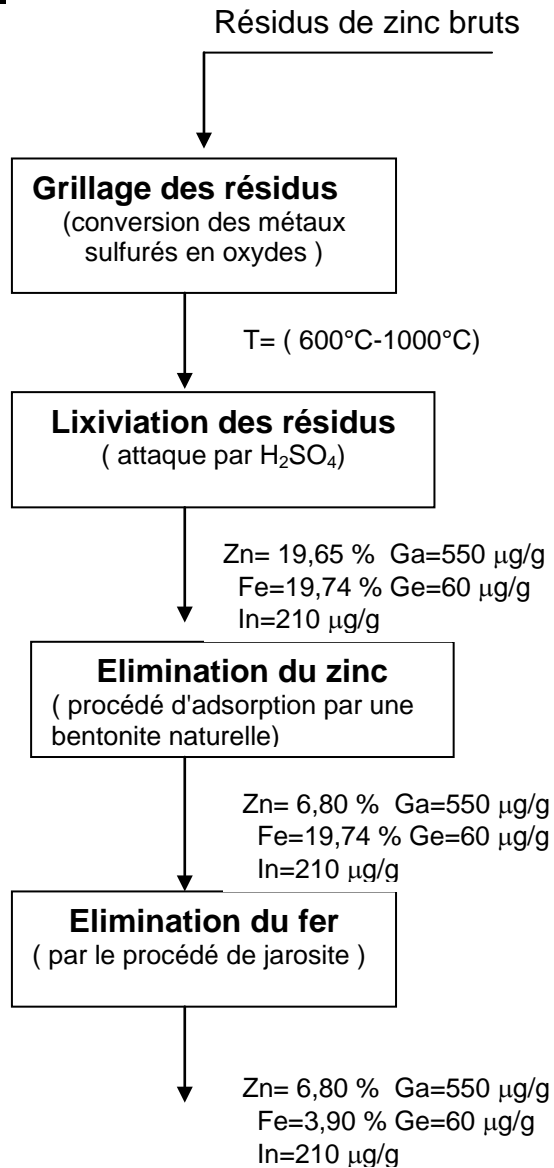
traitement de la bentonite par  $H_2SO_4$  à différentes concentrations ( 0,5 M à 2,00 M)  
caractérisation de la bentonite par diffraction X .

Fixation du gallium, du germanium et de l'indium par la bentonite traitée.

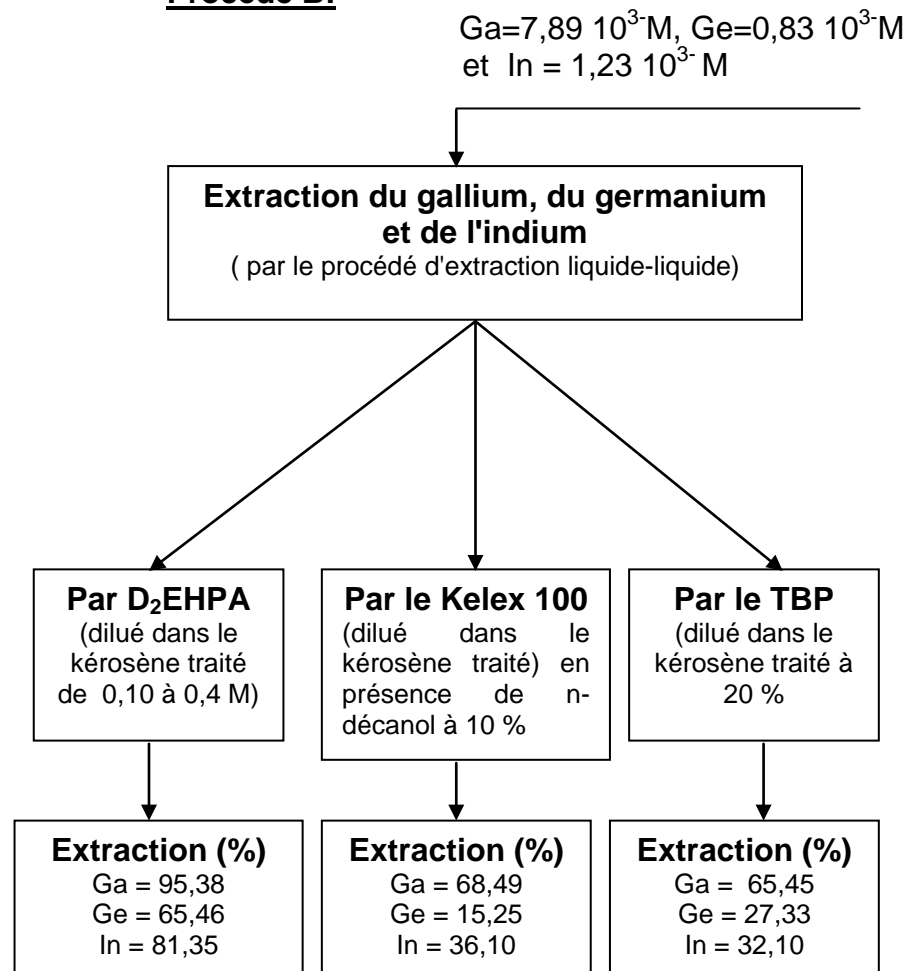
Modélisation des conditions opératoires de fixation du gallium, du germanium et de l'indium ( pH, température et quantité de bentonite.

Figure 52: Schéma des procédés conduisant à la récupération du gallium, germanium et de l'indium des solutions de lixiviation des résidus de zinc

**Procédé A:**

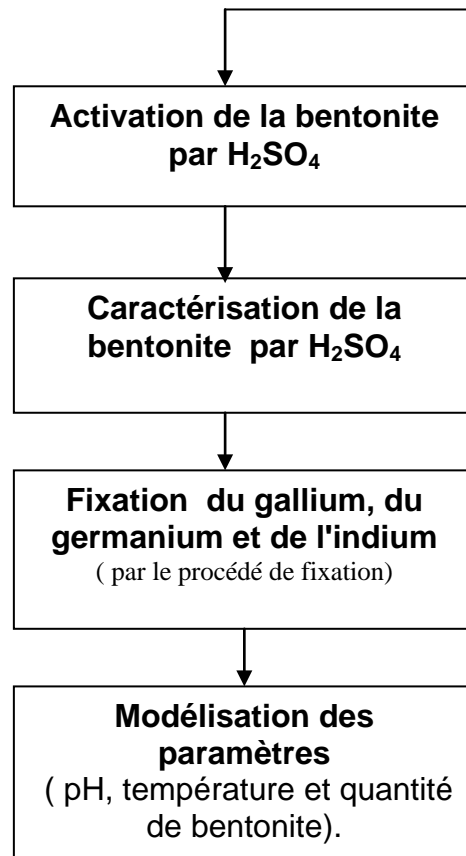


**Procédé B:**



**Procédé C:**

Bentonite de charge brute



**Références**  
**bibliographiques**

**Deuxième partie**

## Références bibliographiques

- [1] G. M., Ritcey, E.G Joe, and A.W. Ashbrook, Trans. Of the american institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineerings, 238, pp : 330-334 (1967).
- [2] Gs Chneidner and L. Eyring, "Handbook of the physics and chemistry of rares earths", vol 3, non-metallic componds I. Elsevier Science publishers (1979).
- [3] R.G.W. Hollingsheard " Oximes and its derivates , butter worths Scientific Publications, Londres (1954).
- [4] F.J. Hurst " Recovery of uranium from wet-process phosphoric acid by solvent extraction ", paper presented at Annual AIME Meeting, Las Vegas, February 1976, Pre-print number 76-B-66.
- [5] A. P. Savastin Russian J. Inorg. Chem., 11(12), 1394 ( 1965) ( citée dans [4]).
- [6] S. Chegrouche and A. Kebir " Study of ammonium uranyl carbonate reextraction-crystallisation process by ammonium carbonate ", hydrometallurgy 28, pp: 135-147 (1992).
- [7] G. H Kazi and D. A Pantony.. Univ. Res. J. Scien. Ser., 73, (1975)(citée dans [8]).
- [8] K. M. Inoue Goya and M.Tanuguchi " Extraction equilibrium and extraction kinetics of nickel from aqueous ammonium nitrate solution with versatic 10 in hexane " Hydrometallurgy 13, pp: 155-167 (1984).
- [9] N.F Purnam USAEC report AECK 2938 (1950), citée dans : G.M Ritcey and A.W. Ashbrook " Solvent Extraction- Principales and Applications to Process Metallurgy ", Part II, Elsevier Scientific Publishing Copmany, Amesterdam- Oxford- New York (1979).
- [10] V.I. Lakshmanan and G.J. Lawson, Proceedings of International Solvent Extraction Conference, ISEC '74, Lyon, pp: 1169-1183, Pub.Soc.Chem.Ind., (1974), citée dans G.M Ritcey and A.W. Ashbrook " Solvent Extraction- Principales and Applications to Process Metallurgy ", Part II, Elsevier Scientific Publishing Copmany, Amesterdam- Oxford- New York (1979).
- [11] A. Leveque and J. Helgorsky " The recovery of gallium from Bayer process aluminate solutions by liquid-liquid extraction", in: Process. Int. Solvent. Ext. Conf. ISEC' 77 ( CIM Spec. vol 21) Can. Inst.Min. Metall. pp: 439-442 ( 1979).
- [12] G.M. Ritcey and B.H. Lucas " Extraction and separation of cooper, Nickel, zinc and cobalt from ammoniacal solution using kelex 100", presented at annual Meeting AIME, Dallas, Feb. 1974; CIM Bull. February 1975, citée dans G.M Ritcey and A.W. Ashbrook " Solvent Extraction- Principales and Applications to Process Metallurgy ", Part II, Elsevier Scientific Publishing Copmany, Amesterdam- Oxford- New York (1979).

[13] J.S Preston. and A. C Preez " The solvent extraction of cobalt zinc, copper, calcium, magnesium, and rares earths by organophosphorus acids " Randburg, Council for Mineral Technology, Rep M 387 (1988 ).

[14] Sato T " extraction of uranium and thorium from nitric acid solutions by tri-n-butyl phosphate " J.App.Chem.,( 1965 ).

[15] F.J. Hurst " Recovery of uranium wet process phosphoric acid by solvent extraction " Society of Mining Engineers AIME Transactions Vol. 262 (1977 ).

[16] Zheng quingyuan and Fan Huihao " Separation of Molybdenum from Tungsten by di (2-ethylhexyl) phosphoric acid extractant ", Hydrometallurgy 16, pp: 263-270 (1986 ).

[17] R.G Holdich and G.J Lawson " The solvent extraction of lead from chloride solutions using di (2-ethylhexyl) phosphoric acid " Hydrometallurgy 14, pp: 387-393 (1985 ).

[18] A.W. Fletcher and D.S Flett, " The separation of nickel from cobalt by solvent extraction with a caboxylic acid ", presented at annual AIME meeting, Washington, (1969).

[19] S. John Preston " Solvent extraction of cobalt and nickel by organophosphorus acids . I- comparison of phosphoric, phosphonic and phosphinic acid systems " Hydrometallurgy 9, pp: 115-133 (1982).

[20] D.D Harbuck, J.C Judd and D.V Behunin " Germanium solvent extraction from sulfuric acid solutions ( and co-extraction of germanium and gallium ), Solvent extraction and Ion Exchange 9 (3), pp: 383-401 (1991).

[21] H.N Nachtrieb and E.R Fryxell, J. Amer. Chem. Soc., 71, 4035 (1949), citée dans : G.M Ritcey and A.W. Ashbrook " Solvent Extraction- Principales and Applications to Process Metallurgy ", Part II, Elsevier Scientific Publishing Copmany, Amesterdam- Oxford- New York (1979).

[22] D.S Frett, D.N Okuhara and D.R Spink J. Nucl. Chem., 35, 247 (1973) ), citée dans : G.M Ritcey and A.W. Ashbrook " Solvent Extraction- Principales and Applications to Process Metallurgy ", Part II, Elsevier Scientific Publishing Copmany, Amesterdam- Oxford- New York (1979).

[23] G. M Ritcey and A.W Ashbrook, " Solvent extraction- Principles and applications to process Metallurg ", Part II, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam (1979).

[24] J.A Partridge and R.C. Jensen " Purification of di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid by precipitation of copper (II) di- (2-ethylhexyl) phosphate " , J. Inorg. Nucl. Chem., Vol.31, pp : 2587-2589, (1969).

[25] A. Elias " Etude par RMN de la réaction de synthèse du D<sub>2</sub>EHPA, synthèse et caractérisation d'agents extracants organophosphorés ". Mémoire de Magister , Haut Commissariat à la Recherche (1993).

- [26] L.F Fiezer and M. Fiezer " Advanced organic chemistry " Reintroid publishing corporation, Chapman and Hall Ltd. London (1965).
- [27] K. Nakamota " Infrared spectra of inorganic and coordination compounds " John Wiley and Sons – New York (1963).
- [28] Alain Coulon "Contribution à l'étude des solutions des sels d'uranyle dans les phosphates butyliques" Rapport CEA R.2882 (1965)
- [29] M. Attou et A. Azzouz "Mémoire bibliographique sur la synthèse, les propriétés physico-chimiques et les applications du phosphate de tri-n butyle. C.E.N Février 1985.
- [30] K. Alcock Grimley, T.V Healy., J. Kennedy and H.A.C. Mc Kay, Trans. Farady Soc., 52,39 (1956).
- [31] Taichi Sato " The extraction of divalent cobalt, copper, zinc and cadmium from hydrochloric acid solutions by tri-n-butylphosphate ". J. Appl. Chem. Biotechnol, 22, pp : 1233-1242 (1972).
- [32] S. Cherchari " Etude du nitrate d'uranyle par le TBP/ kérosène – Etude de l'efficacité d'un extracteur type mélangeur-décanteur ". Mémoire de Magister en génie nucléaire (Centre des Sciences et de la Technologie Nucléaire), (1978)
- [33] E. Dziwinski, G. Cote, D. Bauer and J. Szymanowski " Composition of kelex 100, kelex 100 S and kelex 108: a discussion on the role of impurities ", Hydrometallurgy, 37, pp: 243-250, (1995).
- [34] D. Bauer, G. Cote, I.C.H.M., 545 (1988)( citée dans [33] )
- [35] R. Rosset, D. Bauer and J. Desbarres, Labo. Pharma., 303, 833 (1980) (citée dans [33]).
- [36] G.P Demopolous and P.A. Distin, Hydrométallurgy 11, (1983) ( citée dans [33]).
- [37] B.Marchon , L. Boukobza and G.Cote " Vibrational study of 8-quinolinol and 7-(4-ethyl-1-methyloctyl)-8-hydroxyquinoline (kelex 100). Two representative members of an important chelating agent family. Spectrochim. Acta. 42(A) pp: 537-542, (1986).
- [38] Michael Kunzmann and Zdenek Kolarik " Extraction of zinc (II) with di(2-ethylhexyl) phosphoric acid from perchlorate and sulfate media ", Solvent extraction and Ion Exchange, 10(1), pp:35-49 (1992).
- [39] Taichi Sato, Masanori Kawamura, Takato Nakamura and Masahiro Ueda " The extraction of divalent manganese, iron, cobalt, nickel copper, and zinc from hydrochloric acid solutions by di(2-ethylhexyl) phosphoric acid ", J. App. Biotechnol. 28, pp:85-94 (1978).
- [40] N. Miralles, A.M. Sastre, M. Aguilar and M. Cox " Solvent extraction of zinc (II) by organophosphorus acids compounds from perchlorate solutions ", Solvent extraction and Ion Exchange, 10(1), pp: 51-68 (1992).

- [41] I. Mihaylov and P.A Distin " Gallium/Aluminium separation from sulfate solutions by solvent extractions using D<sub>2</sub>EHPA", Solvent Extraction, Vol.3, pp : 787-92 (1990).
- [42] I. Mihaylov and P.A Distin " Solvent extraction of gallium with D<sub>2</sub>EHPA from acidic sulphate solutions—equilibra and complexation ", Canadian Metallurgical Quaterly, 32 (1), 21, (1993).
- [43] J. Goupy " La méthode des plans d'expériences ". Ed. Bordas Paris (1988).
- [44] Owen L. Davies " Plans d'expériences et d'analyses des essais industriels ", Collection de l'ANRT ( Association Nationale de la Recherche Technique ), Tome 1 (1960), Londres.
- [45] W.G. Balwin, Bock E., A. Chow and H.D. Gesser " The acid extraction of gallium " Hydrometallurgy, 5, pp : 213-225 (1980).
- [46] Y. Mareus and A.S Kertes " ion exchange and solvent extraction of metal complexes ", Extraction of compound formation. Wiley-Interscience A. Division of John Wiley and Sons Ltd – London (1985).
- [47] Taichi Sato " The extraction of Indium (III), Lanthanum (III) and Bismuth (III) from sulfuric acid solutions by di – (2-Ethylhexyl)-phosphoric acid ", J. Inorg. Nucl. Chem., Vol. 37 pp : 1485-1488 (1975).
- [48] J.A Golding and C.D Barclay " Equilibrium characteristics for the extraction of cobalt and nickel into di(2-ethylhexyl)phosphoric acid ", the Canadian Journal of Chemical Enginnering , Vol.66, pp : 970-979, (1988).
- [49] A. Charyas and A. Nayak , Hydrometallurgy, Vol. 19, pp : 309-312 (1988).
- [50] Katsutoshi Inoue, Yashinari Baba and Kazuharu Yoshizuka " Solvent extraction equilibria of gallium (III) with acidic organophosphorus compounds from aqueous solutions ". Solvent extraction and ion exchange 6 (3), pp : 381-392 (1988).
- [51] T. Sato and K.Sato " Liquid-liquid extraction of indium(III) from aqueous solutions by acid organophosphorus componds " Hydrometallurgy, 30, pp : 367-383, (1992).
- [52] S. chegrouche, A. bensmaili A. and A. Aknoun, " Application d'un plan d'expériences pour étudier l'extraction du gallium (III) par le Kelex 100 ", The first European Congres Engineering, Florence ( Italy ) , May 4-7 (1997).
- [53] A. Aleksandra, Mitrovic, K. Slabodan " Equilibrium and kinetics of the extraction of gallium (III) from sodium hydroxyde solutions with 7-Dodecentyl-8-quinolinol (Kelex 100) Collect.Cseck.Cehm.Commun, Vol.56 (1993).
- [54] N. Azouaou " Etude d'un procédé d'extraction liquide-liquide du gallium (III) par le D2EHPA en milieu nitrique " Mémoire de Magister , USTHB-Alger, (2000).
- [55] D.A Boateng D.L Ball and G. M Swinkels " Recovery of germanium from aqueous solutions", U.S patent 4, 525, 332 (1985).

- [56] P.A Reveros, " Recovery of gallium from Bayer liquors with an amidoxime resin", Hydrometallurgy, 25, pp: 1-18 (1990).
- [57] G. M Ritecy and B.H Lucas " Proceeding of international Solvent Extraction Conference ", ISEC' 74, Lyon, 1974, Society of Chemical Industry, London, pp: 2437- 2442, (1974).
- [58] B. Pesic and T. Zhou " Recovering gallium and germanium with kelex 100 " J. Metals 40, pp : 24-26 (1988).
- [59] S.S.V. Ramakumar, O.V. Singh and S.N. Tandon " Extraction of uranium(VI) with octylphenyl acid phosphate from nitric acid solutions and its separation from some trivalent lanthanides ", J. Radional. Nucl.Chem., letters 118(4) pp: 283-289 (1987).
- [60] D.W Breck " Zeolite molecular sieves-structure chemistry and use ". Ed. Wiley Interscience, New York, pp:588-635, (1974).
- [61] A. Bendjama " Etude des bentonites Algériennes. Application à la décoloration des huiles ". Mémoire de Magister- ENP, Alger, (1981).
- [62] S.Chegrouche, A. Mellah, and S. Telmoune "Removal of lanthanum from aqueous solutions by natural bentonite ", Water. Research. Vol N°31, N°7, pp: 1733-1737, (1997).
- [63] C. Abdelouahab " Elimination sur quelques argiles bentonitiques Algériennes de métaux lourds présents dans les eaux résiduaires industrielles ".Cas du Cd (II ) & Zn (II). Mémoire de Magister , USTHB – Alger, (1987).
- [64] U. Hoffmann, K. Endell and D. Wilm " Kristallstruktur und quellung von montmorillonit ". Zeit F. Kristall, 86, pp: 340-348, (1933).
- [65] C.L. Thomas, J. Hickey and M. Stecker Ind. Eng. Chem. 42, (5), 866, (1950).
- [66] S. chegrouche and A. Bensmaili " Removal of gallium from aqueous solutions by bentonite activated using a factorial design" Water Research, Vol. 36, N°11, pp : 2898-2904, (2002).
- [67] I.J. Graham- Bryce J. Soil. Science, 4, 188 (1963).
- [68] F. Gonzalez, C. Pesquera, C. Blanco, I. Benito and J.A. Pajares " Structural and textural evolution under thermal treatment of natural and acid activated Al-rich and Mg-rich palygorkies " Appl. Clay. Sci., 5, pp: 23-36, (1990).
- [69] D. Nibou " Elaboration et caractérisation de matériaux microporeux solides". Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques- USTHB- Alger, (1999).
- [70] A. Azzouz, D. Nibou and B.Abbad " Amination catalytique de l'octanol en phase gazeuse . Action de l'ion uranyle sur l'activité catalytique de la Faujasite Y " J. Mol. Cal., (68), pp : 187-197, (1991).

- [71] B. Mecer and L.L Ames “ Ammonia removal from secondary effluents by selective ion exchange “. J. Wat. Control . Fed, 42, 52, (1970).
- [72] L. C'urkovic', S'. Cerjan-stefanovic' and T. Filipan “ Metal ion exchange by natural and modified zeolites “, Water Research 31, 1379, (1970).
- [73] E. Arpad, Torma and Heli Jiang “ Extraction processes for gallium and germanium “, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, Vol.7, pp: 235-258, (1991).
- [74] A. Mellah and S. Chegrouche “ The removal of zinc from aqueous solutions by natural bentonite “ , Water Research 31, 3, pp: 621-629, (1997).
- [75] Pradyumna K. Naik, L.B. Sukla and S.C Das “ Aqueous SO<sub>2</sub> leaching studies on Nishikha manganese ore through factorial experiment “, Hydrometallurgy, 54, pp: 217-228, (2000).
- [76] Enes Sayan and Mahmut Bayramoglu “ Statistical modeling of sulfuric acid leaching of TiO<sub>2</sub> from red mud “ Hydrometallurgy, 57, pp: 181-186, (2000).
- [77] A. Gourdin et N. Boumahrat “ Méthodes numériques appliquées “ O.P.U (1991), Alger.

# **ANNEXES**

# Annexe 1

## A. Traitement du kérosène

Le but de traitement du kérosène est d'éliminer les aromatiques que contient la coupe de kérosène et ceci par sulfonation. Cette opération comprend les étapes suivantes :

raffinage à l'acide sulfurique fumant ( 98%)  
raffinage à l'aide d'une solution de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à 5%  
lavage à l'eau bidistillée.

### raffinage à l'acide sulfurique fumant ( 98%)

Cette opération consiste à agiter dans un erlen à l'aide d'agitateur en téflon afin d'éviter l'oxydation de l'agitateur, un mélange de kérosène et d'acide sulfurique avec un rapport égal 4/1 pendant 30 mn à température ambiante. Cette opération est répétée trois fois de suite. Durant cette manipulation, nous constatons que la phase organique initialement jaunâtre devient de plus en plus incolore. Alors, la phase aqueuse devient plus dense et de couleur noire. Elle contient des aromatiques ainsi que d'autres composées organiques.

### raffinage à l'aide d'une solution de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à 5%

La phase organique récupérée à la fin du raffinage à l'aide de l'acide sulfurique est agitée en présence de la solution de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à 5% préparée préalablement à cet effet. Dans les mêmes conditions opératoires, nous répétons l'opération trois fois de suite en raison de 15 mn chacune avec un rapport phase organique/phase aqueuse égal à 5/1. A la fin de l'opération, nous mesurons le pH de la phase organique ( phase alcaline ).

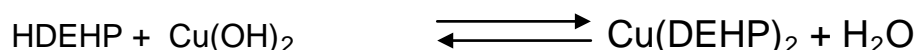
### lavage à l'eau bidistillée

Le rôle de ce lavage consiste à réduire le pH de la phase organique . Nous opérons également dans les mêmes conditions opératoires que précédemment et au bout du 3eme lavage, nous constatons que le pH de cette phase compris entre (5,8-6,3).

## B. Purification du D<sub>2</sub>EHPA

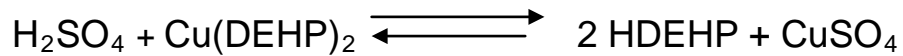
### Principe de la méthode :

L'acide di(2-ethyl hexyl)phosphorique dilué par solvant tel que le benzène, le toluène et le tetrachlorure de carbone réagit avec l'hydroxyde de cuivre Cu(OH)<sub>2</sub> en excès selon l'équilibre suivant:



Cu(DEHP)<sub>2</sub> dissous dans le solvant est précipité par l'acétone.

En mettant en contact le précipité Cu(DEHP)<sub>2</sub> avec HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 2M, le HDEHP est libéré selon la réaction :



L'acide contenu dans la phase organique est enlevé par lavage de cette dernière avec de l'eau distillée. Le HDEHP est chauffé à 50°C sous pression de 15 mm de Hg dans un évaporateur rotatif afin d'éliminer l'eau qu'il contient. Le dosage du HDEHP se fait avec une soude ethanologique de 0,10 M.

### **C. Mesure du pH**

La mesure du pH de la bentonite qui est égale 5,50 a été effectuée sur des suspensions argileuses. Pour cela, nous avons pesé une quantité de 5 g de bentonite traitée que nous avons mis en contact avec 100 ml d'eau distillée dont le pH est mesurée au préalable ( 6,35). Le mélange est agité pendant 6 h en mesurant le pH de la solution tous les 15 min jusqu'à l'obtention d'un pH constant.

A la lumière de ce résultat, nous remarquons que le pH de la bentonite traitée par l'acide sulfurique diffère de celui de la bentonite brute ( 8,75 ).

## **A n n e x e 2**

### **Algorithme de Yates**

Dans cet algorithme, les variables doivent être rangées dans l'ordre dans des colonnes. La construction des colonnes se fait de la manière suivante :

Par exemple, dans le tableau 9 la colonne marquée (1) est la colonne "réponse" correspond aux rendements d'extraction du gallium des 08 expériences. La première entrée de la colonne (1) est la somme des deux premiers rendements ( 20,60 +2,50 ); la seconde entrée est la somme de la seconde paire ( 7,80 +25,30) les troisième et quatrième entrées sont respectivement les sommes des paires suivantes ( 65,17 + 93,89 ) et ( 72,50+95,76) . Ceci complète la demi-colonne supérieure (1). La demi-colonne inférieure est tirée de la colonne " réponse " en prenant les différences des deux mêmes paires, en soustrayant dans tous les cas la première valeur de la seconde. Nous avons ainsi pour la première entrée de la demi-colonne inférieure ( 2,50-20,60 ) pour la seconde ( 25,30-7,80) et pour les deux autres (93,89-65,17) et ( 95,76-72,50). La colonne (2) se déduit de la colonne (1) et la colonne (3) se déduit de la colonne (2), exactement de la même manière que l'on a déduit la colonne (1) de la colonne de réponse, en effectuant les sommes et les différences des valeurs prises par paires.

En tenant compte des coordonnées centrées réduites, l'équation (31) devient :

$$Y_1 = A_0 - A_1 + A_2 + A_{12} - A_3 + A_{13} + A_{23} - A_{123}$$

$$Y_2 = A_0 + A_1 - A_2 - A_{12} - A_3 + A_{13} + A_{23} - A_{123}$$

$$Y_3 = A_0 - A_1 + A_2 - A_{12} - A_3 + A_{13} - A_{23} + A_{123}$$

$$Y_4 = A_0 + A_1 + A_2 + A_{12} - A_3 - A_{13} - A_{23} - A_{123}$$

$$Y_5 = A_0 - A_1 - A_2 + A_{12} + A_3 - A_{13} - A_{23} + A_{123}$$

$$Y_6 = A_0 + A_1 - A_2 - A_{12} + A_3 + A_{13} - A_{23} + A_{123}$$

$$Y_7 = A_0 - A_1 + A_2 - A_{12} + A_3 - A_{13} + A_{23} - A_{123}$$

$$Y_8 = A_0 + A_1 + A_2 + A_{12} + A_3 + A_{13} + A_{23} + A_{123}$$

la résolution du système d'équations nous donne :

$$A_0 = 1/8 ( Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4 + Y_5 + Y_6 + Y_7 + Y_8 )$$

$$A_1 = 1/8 ( -Y_1 + Y_2 - Y_3 + Y_4 - Y_5 + Y_6 - Y_7 + Y_8 )$$

$$A_2 = 1/8 ( -Y_1 - Y_2 + Y_3 + Y_4 - Y_5 - Y_6 + Y_7 + Y_8 )$$

$$A_{12} = 1/8 ( Y_1 - Y_2 - Y_3 + Y_4 + Y_5 - Y_6 - Y_7 + Y_8 )$$

$$A_3 = 1/8 ( -Y_1 - Y_2 - Y_3 - Y_4 + Y_5 + Y_6 + Y_7 + Y_8 )$$

$$A_{13} = 1/8 ( Y_1 - Y_2 + Y_3 - Y_4 - Y_5 + Y_6 - Y_7 + Y_8 )$$

$$A_{23} = 1/8 ( Y_1 + Y_2 - Y_3 - Y_4 - Y_5 - Y_6 + Y_7 + Y_8 )$$

$$A_{123} = 1/8 ( -Y_1 + Y_2 + Y_3 - Y_4 + Y_5 - Y_6 - Y_7 + Y_8 )$$

**Signification de  $A_0$  :** est la réponse moyenne des huit réponses.

**Signification de  $A_1$  :** si nous attribuons la valeur « 0 » à  $X_2$  et  $X_3$ , l'équation (31) devient :

$$Y = A_0 + A_1 X_1$$

$$Y_- = A_0 - A_1 \quad ( X_1 = -1, X_2 \text{ et } X_3 = 0 )$$

$$Y_+ = A_0 + A_1 \quad ( X_1 = + 1 )$$

D'où  $A_1 = \frac{1}{2} ( Y_+ - Y_- )$

De la même manière, nous pouvons déterminer les valeurs de  $A_2$  et  $A_3$ .

**Détermination de  $Y_-$  et  $Y_+$  :**

$Y_-$  la moyenne des réponses au niveau inférieur ( Tableau 8 ) est donnée par l'équation :

$$Y_- = \frac{1}{4} ( Y_1 + Y_3 + Y_5 + Y_7 )$$

$Y_+$  est la moyenne des réponses au niveau supérieur ( Tableau 26 ) est donnée par l'équation :

$$Y_+ = \frac{1}{4} ( Y_2 + Y_4 + Y_6 + Y_8 )$$

### **Exemples de calculs des effets principaux et d'interactions des paramètres sur les rendements d'extraction du gallium :**

#### **pH de la solution**

Niveau supérieur  $Y_+ = \frac{1}{4} ( 2,50 + 25,30 + 93,89 + 95,76 ) = 54,36$

Niveau inférieur  $Y_- = \frac{1}{4} ( 20,60 + 7,80 + 65,17 + 72,50 ) = 41,52$

#### **pH de la solution – Rapport O/A**

Niveau supérieur  $Y_+ = \frac{1}{4} ( 20,60 + 25,30 + 65,12 + 95,76 ) = 51,71$

Niveau inférieur  $Y_- = \frac{1}{4} ( 2,50 + 7,80 + 93,89 + 72,50 ) = 44,17$

#### **pH de la solution – Rapport O/A- Concentration en extractant**

Niveau supérieur  $Y_+ = \frac{1}{4} ( 2,50 + 7,80 + 65,12 + 95,76 ) = 42,81$

Niveau inférieur  $Y_- = \frac{1}{4} ( 20,60 + 25,30 + 93,89 + 72,50 ) = 53,07$

### Annexe 3

#### Détermination des coefficients $C_0, C_1, C_2, C_3, C_{12}, C_{23}$ et $C_{13}$ des métaux

**a) Cas du gallium:**

$x_1$	$x_2$	$x_3$	$U_1$	$x_1u_1$	$x_2u_1$	$x_3u_1$	$x_1x_2u_1$	$x_1x_3u_1$	$x_2x_3u_1$	$u_{1mod}$	Ecart
-1	-1	-1	2,15	-2,15	-2,15	-2,15	2,15	2,15	2,15	19,132	16,982
1	-1	-1	93,4	93,4	-93,4	-93,4	-93,4	-93,4	93,4	95,732	2,332
-1	1	-1	99,73	-99,73	99,73	-99,73	-99,73	99,73	-99,73	83,872	-15,858
1	1	-1	100	100	100	-100	100	-100	-100	100,312	0,312
-1	-1	1	0,3	-0,3	-0,3	0,3	0,3	-0,3	-0,3	3,432	3,132
1	-1	1	30,75	30,75	-30,75	30,75	-30,75	30,75	-30,75	58,712	27,962
-1	1	1	65,4	-65,4	65,4	65,4	-65,4	-65,4	65,4	74,292	8,892
1	1	1	75,6	75,6	75,6	75,6	75,6	75,6	75,6	69,412	-6,188
1	-1	0	71,6	71,6	-71,6	0	-71,6	0	0	77,222	5,622
-1	-1	0	0,4	-0,4	-0,4	0	0,4	0	0	11,282	10,882
0	-1	-1	91,4	0	-91,4	-91,4	0	0	91,4	57,432	-33,968
0	-1	1	65,05	0	-65,05	65,05	0	0	-65,05	31,072	-33,978
-1	0	-1	32,1	-32,1	0	-32,1	0	32,1	0	51,502	19,402
-1	0	1	15,5	-15,5	0	15,5	0	-15,5	0	38,862	23,362
-1	1	0	83,52	-83,52	83,52	0	-83,52	0	0	79,082	-4,438
0	1	-1	99,3	0	99,3	-99,3	0	0	-99,3	92,092	-7,208
0	1	1	85,49	0	85,49	85,49	0	0	85,49	71,852	-13,638
1	1	0	85,5	85,5	85,5	0	85,5	0	0	84,862	-0,638
1	0	-1	97,36	97,36	0	-97,36	0	-97,36	0	98,022	0,662
1	0	1	67,69	67,69	0	67,69	0	67,69	0	64,062	-3,628

Ecart      11,9542  
moyen

Précision      88%

$C_0 = 63,112$   
 $C_1 = 17,93333333$   
 $C_2 = 18,8605556$   
 $C_3 = -11,6477778$   
 $C_{12} = -15,0375$   
 $C_{13} = -5,32833333$   
 $C_{23} = 1,52583333$

U = rendement expérimental du gallium (%)

**b) Cas du germanium**

$x_1$	$x_2$	$x_3$	$U_1$	$x_1u_1$	$x_2u_1$	$x_3u_1$	$x_1x_2u_1$	$x_1x_3u_1$	$x_2x_3u_1$	$u_{1mod}$	Ecart
-1	-1	-1	0,75	-0,75	-0,75	-0,75	0,75	0,75	0,75	12,7422	11,9922
1	-1	-1	72,33	72,33	-72,33	-72,33	-72,33	-72,33	72,33	74,8588	2,5288
-1	1	-1	70,4	-70,4	70,4	-70,4	-70,4	70,4	-70,4	56,2922	-14,1078
1	1	-1	80,52	80,52	80,52	-80,52	80,52	-80,52	-80,52	77,4488	-3,0712
-1	-1	1	0,18	-0,18	-0,18	0,18	0,18	-0,18	-0,18	2,9822	2,8022
1	-1	1	10,45	10,45	-10,45	10,45	-10,45	10,45	-10,45	40,7388	30,2888
-1	1	1	55,33	-55,33	55,33	55,33	-55,33	-55,33	55,33	58,4122	3,0822
1	1	1	61,56	61,56	61,56	61,56	61,56	61,56	61,56	55,2088	-6,3512
1	-1	0	58,33	58,33	-58,33	0	-58,33	0	0	57,7988	-0,5312
-1	-1	0	0,12	-0,12	-0,12	0	0,12	0	0	7,8622	7,7422
0	-1	-1	73,52	0	-73,52	-73,52	0	0	73,52	43,8005	-29,7195
0	-1	1	52,33	0	-52,33	52,33	0	0	-52,33	21,8605	-30,4695
-1	0	-1	12,54	-12,54	0	-12,54	0	12,54	0	34,5172	21,9772
-1	0	1	8,33	-8,33	0	8,33	0	-8,33	0	30,6972	22,3672
-1	1	0	61,75	-61,75	61,75	0	-61,75	0	0	57,3522	-4,3978
0	1	-1	73,5	0	73,5	-73,5	0	0	-73,5	66,8705	-6,6295
0	1	1	63,45	0	63,45	63,45	0	0	63,45	56,8105	-6,6395
1	1	0	62,59	62,59	62,59	0	62,59	0	0	66,3288	3,7388
1	0	-1	70,4	70,4	0	-70,4	0	-70,4	0	76,1538	5,7538
1	0	1	58,33	58,33	0	58,33	0	58,33	0	47,9738	-10,3562

Ecart 11,22734  
moyen

précision 89%

$C_0 = 47,3355$   
 $C_1 = 14,72833333$   
 $C_2 = 14,505$   
 $C_3 = -8,00$   
 $C_{12} = -10,2391667$   
 $C_{13} = -6,08833333$   
 $C_{23} = 3,296666667$

U = rendement expérimental du germanium (%)

**c) Cas de l'indium**

$x_1$	$x_2$	$x_3$	$u_1$	$x_1u_1$	$x_2u_1$	$x_3u_1$	$x_1x_2u_1$	$x_1x_3u_1$	$x_2x_3u_1$	$u_{1mod}$	<b>Ecart</b>
-1	-1	-1	1,25	-1,25	-1,25	-1,25	1,25	1,25	1,25	16,744	15,494
1	-1	-1	82,45	82,45	-82,45	-82,45	-82,45	-82,45	82,45	85,814	3,364
-1	1	-1	85,55	-85,55	85,55	-85,55	-85,55	85,55	-85,55	70,892	-14,658
1	1	-1	91,33	91,33	91,33	-91,33	91,33	-91,33	-91,33	88,814	-2,516
-1	-1	1	0,2	-0,2	-0,2	0,2	0,2	-0,2	-0,2	3,32	3,12
1	-1	1	25,5	25,5	-25,5	25,5	-25,5	25,5	-25,5	50,53	25,03
-1	1	1	54,56	-54,56	54,56	54,56	-54,56	-54,56	54,56	62,984	8,424
1	1	1	69,5	69,5	69,5	69,5	69,5	69,5	69,5	59,046	-10,454
1	-1	0	64,6	64,6	-64,6	0	-64,6	0	0	68,172	3,572
-1	-1	0	0,2	-0,2	-0,2	0	0,2	0	0	10,032	9,832
0	-1	-1	84,54	0	-84,54	-84,54	0	0	84,54	51,279	-33,261
0	-1	1	58,52	0	-58,52	58,52	0	0	-58,52	26,925	-31,595
-1	0	-1	24,54	-24,54	0	-24,54	0	24,54	0	43,818	19,278
-1	0	1	12,52	-12,52	0	12,52	0	-12,52	0	33,152	20,632
-1	1	0	72,59	-72,59	72,59	0	-72,59	0	0	66,938	-5,652
0	1	-1	85,52	0	85,52	-85,52	0	0	-85,52	79,853	-5,667
0	1	1	70,87	0	70,87	70,87	0	0	70,87	61,015	-9,855
1	1	0	69,33	69,33	69,33	0	69,33	0	0	73,93	4,6
1	0	-1	86,33	86,33	0	-86,33	0	-86,33	0	87,314	0,984
1	0	1	55,46	55,46	0	55,46	0	55,46	0	54,788	-0,672

Ecart  
moyen      11,433

Précision      89%

- $C_0 = 54,768$
- $C_1 = 16,2827778$
- $C_2 = 15,6661111$
- $C_3 = -10,7988889$
- $C_{12} = -12,7866667$
- $C_{13} = -5,46583333$
- $C_{23} = 1,37916667$

U = rendement expérimental de l'indium (%)

# S o m m a i r e

**REMERCIEMENTS**

**RESUME**

**NOMENCLATURE**

**INTRODUCTION GENERALE**

## *P r e m i è r e   p a r t i e*

### **Chapitre 1**

**1 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA MINÉRALOGIE ET LA RECUPÉRATION DU GALLIUM, DU GERMANIUM ET DE L'INDIUM..... 9**

1.1 INTRODUCTION.....	10
1.1.1 Gallium.....	10
1.1.2 Germanium.....	11
1.1.3 Indium.....	11
1.1.4 Réserves mondiales de gallium, de germanium et d'indium.....	12
1.2 RECUPÉRATION DU GALLIUM, GERMANIUM ET D'INDIUM.....	13
1.2.1 Travaux de laboratoire.....	13
1.2.1.1 Extraction par solvant du gallium .....	13
1.2.1.2 Extraction par solvant de l'indium .....	15
1.2.1.3 Extraction par solvant du germanium .....	19
1.2.2 Travaux à échelle industrielle .....	20
1.2.2.1 Récupération du gallium et du germanium du minerai de Fer [37] .....	20
1.2.2.2 Récupération de gallium et de germanium du résidu de ZnS [39].....	21
1.2.2.3 Récupération du gallium de la liqueur de Bayer ( solution aluminatée ).....	22
1.3 CONCLUSION.....	22

### **Chapitre 2**

**2 TRAITEMENT DES RESIDUS DE ZINC DE GHAZAOUET ..... 24**

2.1 INTRODUCTION.....	25
2.2 UNITÉ D'ELECTROLYSE DE GHAZAOUET (TLEMCEM) ET PRODUCTION DES RESIDUS DE ZINC	25
2.2.1 Présentation de l'unité d'électrolyse de Ghazaouet .....	25
2.2.1.1 Procédé de fabrication du zinc .....	25
2.2.2 Pollutions engendrées par le traitement du minerai de zinc.....	28
2.2.2.1 Pollution atmosphérique .....	28
2.2.2.2 Impact sur la santé publique .....	28
2.2.3 Les résidus engendrés par l'unité d'électrolyse de Ghazaouet.....	28
2.2.3.1 Résidus de zinc solides .....	28
2.2.3.2 Effluents liquides : .....	29
2.2.4 Stockage des résidus de zinc de l'unité d'électrolyse de Ghazaouet .....	30
2.2.5 Caractérisation physico-chimique des résidus de zinc .....	30
2.2.6 Prétraitement des résidus par grillage.....	34

2.2.7	<i>Influence de la température et du temps du grillage</i> .....	34
2.2.8	<i>Traitement des résidus de zinc par voie chimique</i> .....	35
2.2.8.1	Déroulement des expériences de traitement.....	35
2.2.8.2	<i>Influence des paramètres de lixiviation</i> .....	35
2.2.8.3	Conclusion.....	40
2.2.9	<i>Etude cinétique de la dissolution des résidus</i> .....	40
2.2.9.1	Détermination des constantes cinétiques.....	40
2.2.9.2	Détermination de l'énergie d'activation.....	46
2.3	ELIMINATION DU ZINC PAR LE PROCEDE D'ADSORPTION .....	48
2.3.1	<i>Caractérisation de la bentonite Algérienne</i> .....	48
2.3.1.1	Analyse structurale de la bentonite .....	49
2.3.2	<i>Etude cinétique de l'adsorption du zinc</i> .....	52
2.3.3	<i>Applications des modèles de Freundlich et Langmuir</i> .....	54
2.3.3.1	Modèle de Freundlich [64].....	54
2.3.3.2	Modèle de Langmuir [65] .....	54
2.4	ELIMINATION DU FER PAR LE PROCEDE A LA JAROSITE .....	58
2.4.1	<i>Procédé à la jarosite</i> .....	58
2.4.2	<i>Procédure de préparation de la jarosite</i> .....	59
2.4.2.1	Précipitation du fer par différents sels.....	59
2.4.2.2	Caractérisation des jarosites .....	61
2.4.3	<i>Application du procédé jarosite à la solution de lixiviation des résidus de zinc</i> .....	65
2.5	CONCLUSION.....	65

## **Chapitre 3**

<b>3</b>	<b>EXTRACTION DU GALLIUM, DU GERMANIUM ET DE L'INDIUM PAR D<sub>2</sub>EHPA, KELEX 100 ET TBP</b> .....	<b>73</b>
3.1	EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE EN HYDROMETALLURGIE.....	74
3.1.1	<i>Définition de l'hydrométallurgie</i> .....	74
3.1.2	<i>Rôle et place de l'extraction liquide-liquide dans l'hydrométallurgie</i> :.....	74
3.1.2.1	<i>Aspects économiques d'un procédé industriel d'extraction par solvant</i> .....	74
3.1.2.2	Divers types d'extraction .....	76
3.1.2.3	Facteurs pouvant modifier un système d'extraction .....	77
3.1.2.4	Principaux extractants industriels.....	79
3.1.2.5	<i>Augmentation de la vitesse d'extraction par incorporation d'un additif</i> .....	80
3.2	TRAITEMENT DES DONNEES EN EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE .....	80
3.2.1	<i>Détermination pratique de l'espèce extraite</i> .....	80
3.2.2	<i>Cinétique d'extraction liquide-liquide</i> .....	81
3.2.3	<i>Principaux extractants utilisés dans l'extraction du gallium, germanium et indium</i> .....	82
3.2.3.1	Acide di-(éthyl-2-hexyl) phosphorique .....	82
3.2.3.2	Tri butyl phosphate (TBP).....	84
3.2.3.3	Hydro-8-quinoline substitués ( kelex 100 ) .....	86
3.3	EXTRACTION DU GALLIUM, GERMANIUM ET DE L'INDIUM PAR D <sub>2</sub> EHPA, TBP ET KELEX 100. 88	
3.3.1	<i>Préparation des solutions du gallium, germanium et indium</i> .....	89
3.3.1.1	Caractérisation du kérosène .....	89
3.3.2	<i>Procédure d'extraction</i> .....	91
3.3.3	<i>Etude du procédé d'extraction du gallium, germanium et de l'indium par D<sub>2</sub>EHPA à l'échelle laboratoire</i> .....	91

3.3.3.1 Détermination du temps d'équilibre.....	91
3.3.3.2 Etude de l'influence des paramètres d'extraction .....	92
3.3.3.3 Etude par plan factoriel [43].....	94
3.3.3.4 Etude de la réaction d'extraction des métaux .....	100
3.3.4 Extraction du gallium, germanium et de l'indium par le kelex 100. ....	108
3.3.4.1 Influence de la concentration en kelex 100.....	110
3.3.4.2 Extraction du gallium, germanium et de l'indium par le TBP .....	111
3.4 CONCLUSION.....	115

## **Chapitre 4**

<b>4 DEVELOPPEMENT DU PROCEDE DE RECUPERATION DU GALLIUM, DU GERMANIUM ET DE L'INDIUM PAR UNE BENTONITE ACTIVEE. ....</b>	<b>116</b>
4.1 INTRODUCTION.....	117
4.2 TRAITEMENT CHIMIQUE DE LA BENTONITE DE "CHARGE" .....	117
4.2.1 Procédure d'activation .....	117
4.2.2 Mécanisme d'activation.....	118
4.2.2.1 Structure de la bentonite.....	118
4.2.2.2 Etude de l'influence des paramètres d'activation.....	119
4.2.2.3 Caractérisation physico-chimique de la bentonite activée .....	122
4.2.2.4 Détermination de la formule structurale de la bentonite .....	122
4.2.2.5 Mesure de l'acidité de surface.....	123
4.2.2.6 Gonflement de la bentonite .....	124
4.2.2.7 Capacité d'échange des cations.....	125
4.2.2.8 Taux d'échange des cations de la bentonite traitée .....	125
4.3 APPLICATION DE LA BENTONITE TRAITEE .....	126
4.3.1 Facteurs intervenant dans la récupération .....	126
4.3.1.1 Influence du pH du milieu.....	126
4.3.1.2 Influence de la masse de bentonite.....	127
4.3.1.3 Influence de la température .....	128
4.4 MODELISATION DU PROCESSUS D'ADSORPTION [54] .....	128
4.4.1 Etude par le plan d'expériences.....	128
4.4.2 Plan factoriel 2 <sup>n</sup> .....	129
4.4.3 Modèle mathématique .....	129
4.4.3.1 Estimation quantitative des effets des paramètres.....	130
4.4.3.2 Modélisation des conditions opératoires de fixation.....	139
4.4.3.3 Comparaison entre les résultats du modèle et les résultats expérimentaux....	142
4.4.3.4 Optimisation des conditions opératoires de fixation [77] .....	145
4.5 CONCLUSION.....	146
CONCLUSION GENERALE .....	147
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	153

