

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : chimie industrielle
Ref :



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: الكيمياء الصناعية
المرجع:

Thèse présentée en vue de l'obtention du Diplôme de

Doctorat LMD en

Génie des procédés

Option : Génie des procédés et environnement

**LIXIVIATION ET EXTRACTION DU FER A PARTIR DE LA ROCHE
FERRIQUE DE LA MINE DE L'OUENZA**

Présentée par :

NOUIOUA Asma

Soutenue publiquement le : 03/05/2018

Devant le jury composé de :

Mr. DIBI Ammar	Professeur	Président	Université de Batna
Mr. BARKAT Djamel	Professeur	Directeur de thèse	Université de Biskra
Mr. LAHRECH MOKHTAR Boualam	Professeur	Examineur	Université de Djelfa
Mr. OMARI Mahmoud	Professeur	Examineur	Université de Biskra
Mr. NEDJAR Zohir	'Maître-conférence 'A	Examineur	Université de Biskra

RESUME

Dans ce travail, nous avons étudié la lixiviation du minerai de l'Ouenza avec l'acide chlorhydrique et l'extraction liquide-liquide du fer (III) par l'extractant solvant Tributylphosphate (TBP). Le minerai étudié est de type d'hématite (Fe_2O_3). Le pourcentage massique de fer total dans le minerai est de 76.19%.

La dissolution du minerai a augmentée fortement avec l'augmentation de la concentration de HCl, la température de réaction, la vitesse d'agitation et avec la diminution de la taille des particules. L'énergie d'activation pour la dissolution du fer (III) est de 27,17 kJ/mol. Le mécanisme de dissolution du minerai de fer est un mode intermédiaire entre un contrôle de la vitesse de dissolution par la diffusion et un contrôle purement chimique. L'ordre de réaction pour le processus de dissolution était supposé être le mécanisme du premier ordre.

Les résultats des études fondamentales sur l'extraction liquide-liquide du fer (III) à partir d'une solution de lixiviation à l'acide chlorhydrique contient environ 0,013 M de fer (III) par TBP dans du chloroforme en présence de 5M HCl et 2M KCl ont montré que environ 98,57% de fer (III) a été extrait. La stœchiométrie de l'extraction liquide-liquide du fer (III) a été déterminée par la méthode bi-logarithmique des pentes. La composition la plus probable des espèces extractibles peut être représentée comme le suivant:



Mots-clés : Lixiviation, Extraction, Fer (III), Tributylphosphate, Mine, Ouenza.

ABSTRACT

In this work, we studied the leaching of ozone ore with hydrochloric acid and the liquid-liquid extraction of iron (III) by solvent extractant Tributylphosphate (TBP). The ore studied is of the type of hematite (Fe_2O_3). The mass percentage of total iron in the ore is 76.19%.

The dissolution of the ore increased sharply with increasing HCl concentration, reaction temperature, stirring speed and decreasing particle size. The activation energy for iron (III) dissolution is 27.17 kJ / mol. The mechanism of dissolution of iron ore is an intermediate mode between a control of diffusion dissolution rate and a purely chemical control. The reaction order for the dissolution process was assumed to be the first-order mechanism.

The results of the fundamental studies on the liquid-liquid extraction of iron (III) from a hydrochloric acid leach solution contains about 0.013 M iron (III) by TBP in chloroform in the presence of 5M HCl and 2M KCl showed that about 98.57% iron (III) was extracted. The stoichiometry of the liquid-liquid extraction of iron (III) was determined by the bi-logarithmic slope method. The most likely composition of extractable species can be represented as:



Key words: Leaching, Extraction, Iron (III), Tributylphosphate, Mine, Ouenza.

ملخص

في هذا العمل تمت دراسة استخراج معدن الحديد من صخرة منجم الونزة بالترشيح المباشر باستعمال حمض الكلور و استخلاص هذا المعدن بطريقة سائل-سائل باستعمال مستخلص التريبيوتيلفوسفات. الخامة المدروسة هي من نوع الهيماتيت (Fe_2O_3). النسبة الكتالية للحديد الكلي في الخامة تقدر ب 76.19%.

حيث لوحظ أن كمية خام الحديد المذاب تزداد بزيادة تركيز حمض الهيدروكلوريك ، ارتفاع درجة حرارة التفاعل و الانخفاض في حجم الجسيمات الصلبة، و قد قدرة نسبة الحديد المنحلة في الحمض ب 97.6 % .طاقة التنشيط الخاصة بحل الحديد (III) تقدر ب 27.17 kJ / mol. آلية حل خامات الحديد وجدت أنها بين التحكم عن طريق الانتشار و التحكم الكيميائي البحث. ترتيب آلية التفاعل لعملية التفكك هو الآلية الأولى.

من خلال نتائج الدراسات الأساسية المتعلقة بالاستخلاص سائل- سائل للحديد (III) باستعمال تريبيوتيلفوسفات المذاب في الكلوروفورم، تبين أنه قد تم استخراج حوالي 98.57% من الحديد (III) من محلول الرشح لخامة منجم الحديد بالونزة. و قد تم تحديد القياس المتكافئ لاستخلاص السائل- السائل للحديد (III) بواسطة طريقة المنحدر اللوغاريتمي. يمكن تمثيل التركيبة الأكثر احتمالاً للمستخرج على النحو التالي:



الكلمات المفتاحية: الرشح، الاستخراج، الحديد (III)، حمض الكلور، استخلاص سائل- سائل، منجم الونزة.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

RESUME

ABSTRACT

ملخص

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I

GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA LIXIVIATION

I.1. GENERALITES SUR LA LIXIVIATION.....	4
I.1.1. Définitions.....	4
I.1.2. Réactifs de lixiviation.....	5
I.1.3. Critères de choix d'un réactif de lixiviation.....	5
I.1.4. Techniques de lixiviation.....	6
I.1.4.1. Lixiviation par percolation.....	6
I.1.4.2. Lixiviation par agitation.....	7
I.1.4.3. Lixiviation sous pression.....	7
I.1.5. Types de lixiviation.....	7
I.1.5.1.lixiviation chimique	7
I.1.5.2.Lixiviation bactérienne	9
I.1.6. Mécanisme de la lixiviation	11
I.1.7. Paramètres de lixiviation.....	11
I.1.8. Approche cinétique.....	12
I.1.9. Modélisation de la lixiviation	15
I.1.9.1 Modèle de dissolution exponentielle.....	15
I.1.9.2 Modèle de cœur rétrécissant (shrinking core)	16
I.2. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA LIXIVIATION.....	17

SOMMAIRE

CHAPITRE II

GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX

II.1. GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE.....	25
II.1.1. Définitions.....	25
II.1.1.1. Procédé d'extraction	25
II.1.1.2. Désextraction.....	26
II.1.1.3. L'extractant	26
II.1.1.4. Solvant (diluant)	26
II.1.1.5. Raffinat	27
II.1.1.6. Extrait	27
II.1.2. Principe de l'extraction liquide-liquide	27
II.1.3. Paramètres d'une extraction liquide – liquide	29
II.1.3.1. Expression du partage	29
II.1.3.2. Efficacité d'une extraction.....	32
II.1.3.3. Facteur de séparation(α_{MN})	32
II.1.4. Choix du solvant	33
II.1.4.1. Sélectivité.....	33
II.1.4.2. Capacité	33
II.1.4.3. Facilité de récupération	33
II.1.4.4. Densité	33
II.1.4.5. Viscosité	34
II.1.4.6. Coût	34
II.1.5. Effet de la force ionique.....	34
II.1.6. Classification des différents mécanismes d'extraction	34
II.1.6.1. Extraction par solvation	35
II.1.6.2. Extraction par échange de cations.....	36
II.1.6.3. Extraction par chélation.....	37
II.1.6.4. Extraction par échange d'anions.....	37

SOMMAIRE

II.1.7. Les grandes classes d'agents extractants	38
II.1.7.1. Les extractants acides	38
II.1.7.2. Les extractants basiques.....	38
II.1.7.3. Les extractants par solvataion.....	39
II.1.7.4. Les extractants par chélation	39
II.2. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE	39
II.2.1 Aperçu sur le TBP	39
II.2.1.1. Généralité.....	39
II.2.1.2. Propriétés physico-chimiques.....	39
II.2.2.Rappels bibliographiques sur l'extraction des métaux	41
II.2.2.1. Extraction par extractants acides.....	41
II.2.2.2.Extraction par extractants solvatants.....	45
II.2.2.3. Extraction par échangeurs d'anions.....	50
<u>CHAPITRE III</u>	
ETUDE DE LIXIVIATION DU MINERAI DE FER DE L'OUENZA	
III.1 PRESENTATION DE LA ZONE D'ETUDES	52
III.1.1. Situation géographique	52
III.1.2. Historique de la mine	53
III.1.3. Minéralisation	53
III.1.4. Importance de la Mine	55
III.2 PARTIE EXPERIMENTALE	55
III.2.1. Matériels et réactifs	55
III.2.1.1. Matériels utilisés	55
III.2.1.2. Réactifs et étalons	56
III.2.2. L'échantillonnage.....	56
III.2.3. Composition chimique du minerai	57
III.2.3.1. Analyse du minerai de fer par la spectroscopie infrarouge IR.....	57

SOMMAIRE

III.2.3.2. Caractérisation de minerai du fer par la microscopie électronique à balayage (MEB)	58
III.2.3.3. Analyse élémentaire du minerai de fer par la diffraction des rayons X (XRD)	58
III.2.3.4. Analyse élémentaire du minerai de fer par la spectrométrie de fluorescence X (XRF)	59
III.2.4. Mode opératoire	60
III.2.4.1. Préparation de minerai pour la lixiviation.....	60
III.2.4.2. Procédure de lixiviation.....	60
III.2.4.3. Méthodes d'analyse quantitative	60
III.3. RESULTATS ET DISCUSSION	61
III.3.1. Effet de vitesse d'agitation.....	61
III.3.2. Effet de taille de particule	62
III.3.3. Effet de concentration de l'agent lixiviant	63
III.3.4. Effet de température.....	64
III.3.5. Cinétique de lixiviation	66
III.3.5.1. La vitesse de lixiviation du fer	66
III.3.5.2. Détermination du mécanisme de réaction.....	67
III.3.5.3. L'ordre de la réaction	74

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'EXTRACTION DU FER APRES LA LIXIVIATION DU MINERAI DE L'OUENZA.

IV.1 MATERIELS ET METHODES	77
IV.1.1. Réactifs et solutions.....	77
IV.1.2. Technique et appareillage.....	78
IV.1.3. Mode opératoire	78
IV.1.4. Méthodes d'analyse quantitative	78
IV.2 RESULTATS ET DISCUSSION	79
IV.2.1. Cinétique d'extraction.....	79

SOMMAIRE

IV.2.2. Effet de la concentration en HCl.....	80
IV.2.3. Effet de la concentration de KCl.....	82
IV.2.4. Effet de la concentration de TBP.....	84
IV.2.5. Etudes spectrales UV-Visible et Infrarouge	86
CONCLUSION GENERALE.....	92
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	93

LISTES DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA LIXIVIATION

Figure I.1	Représentation schématique d'une particule minérale en dissolution.	16
-------------------	---	----

CHAPITRE II

GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX

Figure II.1	Structure du TBP.....	40
--------------------	-----------------------	----

CHAPITRE III

ETUDE DE LIXIVIATION DU MINERAI DE FER DE L'OUENZA

Figure III.1	Situation géographique de La Daïra de l'Ouenza.....	52
Figure III.2	Situation géographique de la mine de l'Ouenza.....	54
Figure III.3	Analyse par la spectroscopie IR d'un échantillon du minerai de l'Ouenza.....	57
Figure III.4	Microphotographie prise par MEB d'un échantillon du minerai de l'Ouenza	58
Figure III.5	Analyse élémentaire du minerai de fer par la diffraction des rayons X (XRD).....	59
Figure III.6	Effet de la taille des particules sur la dissolution de minerai de fer.	62
Figure III.7	Effet de concentration de HCl sur la dissolution de minerai de fer.	63
Figure III.8	Effet de température sur la dissolution de minerai de fer.....	65
Figure III.9	La variation de la vitesse de lixiviation du fer en fonction de temps.	66
Figure III.10	Courbe de $1 - \sqrt[3]{(1-X)}$ en fonction du temps de la lixiviation chimique de fer à des différentes températures.....	69
Figure III.11	Courbe de $1 - \frac{2X}{3} - (1-X)^{2/3}$ en fonction du temps de la lixiviation chimique de fer à des différentes températures.....	70

LISTES DES FIGURES

Figure III.12	Variation de $\ln k$ en fonction de l'inverse de température.....	73
Figure III.13	Courbe de $1 - \frac{2X}{3} - (1 - X)^{2/3}$ en fonction du temps de la lixiviation chimique de fer à des différentes concentrations de HCl	75
Figure III.14	La variation de $\ln k_d$ en fonction de $\ln [\text{HCl}]$	76

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'EXTRACTION DU FER APRES LA LIXIVIATION DU MINERAL DE L'OUENZA.

Figure IV .1	Effet du temps de contact sur l'extraction du fer(III).....	80
Figure IV.2	Effet de la concentration de HCl sur l'extraction du fer (III).....	81
Figure IV.3	$\log D$ en fonction de $\log [\text{H}^+]$ mol / l pour l'extraction du fer (III).....	82
Figure IV.4	Effet de la concentration de KCl sur l'extraction du fer (III).....	83
Figure IV.5	$\log D$ en fonction de $\log [\text{Cl}^-]$ mol/l pour l'extraction du fer (III).....	84
Figure IV.6	Effet de la concentration de TBP sur l'extraction du fer (III).....	85
Figure IV.7	$\log D$ en fonction de $\log [\text{TBP}]$ mol/l pour l'extraction du fer (III)....	86
Figure IV.8	Spectre UV-Vis de la phase aqueuse.....	87
Figure IV.9	Spectre UV -Vis du complexe de fer avec tributylphosphate.....	87
Figure IV.10	Spectre infrarouge de la phase organique avant l'extraction du fer...	88
Figure IV.11	Spectre infrarouge de la phase organique après l'extraction du fer....	89
Figure IV.12	Comparaissent du Spectres infrarouge de la phase organique avant et après l'extraction de fer.....	90
Figure IV.13	La structure possible du complexe TBP-Fer (III).....	91

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE II

GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX

Tableau II.1	Propriétés physiques du TBP.....	40
---------------------	----------------------------------	----

CHAPITRE III

ETUDE DE LIXIVIATION DU MINERAI DE FER DE L'OUENZA

Tableau III.1	Etat des réserves géologiques au 31 décembre 2014	55
Tableau III.2	Analyse élémentaire du minerai de fer par la diffraction des rayons X (XRD).....	58
Tableau III.3	Analyse élémentaire du minerai de fer par la spectrométrie de fluorescence X.....	59
Tableau III.4	Résultats d'effet de vitesse d'agitation sur la dissolution de minerai de fer.....	61
Tableau III.5	Calculs des termes du modèle cinétique proposé pour la lixiviation chimique oxydante du concentré.....	68
Tableau III.6	Constante cinétique à différents température déterminée par le modèle de cœur rétrécissant.....	71
Tableau III.7	Valeurs de $\text{Ln}k_d$ en fonction de l'inverse de la température.	72
Tableau III.8	Valeurs des termes du modèle cinétique pour la lixiviation chimique oxydante du concentré à des différentes concentrations de HCl.....	74
Tableau III.9	Valeurs de $\text{Ln}k_d$ en fonction de $\text{ln} [\text{HCl}]$	76

INTRODUCTION GENERALE

En dehors des hydrocarbures, le fer est l'une des principales richesses minérales de l'Algérie. L'exploitation des gisements de minerai de fer a toujours eu une place prépondérante dans l'industrie extractive du pays [1].

La mine Ouenza est la plus grande mine d'Algérie avec une réserve de 120 millions de tonnes de minerai avec une teneur moyenne de 55%. Le minerai de fer se compose principalement d'hématite et sa teneur moyenne en fer est de 50 à 60%, elle contient en outre 2% de manganèse, 0,005% de phosphore, 0,03% de soufre, 0,02 à 0,03% de silice et d'autres oxydes de fer et hydroxydes [2].

Les ressources nationales pour le minerai de fer sont situées et réparties sur six gisements, y compris ceux de l'Ouenza. L'ensemble de l'exploitation a été concentré depuis longtemps sur différents sites (Sud et Nord Chagoura, 6 mai et Zerga) de minerais riches en hématite, qui représentent environ 60% du total des réserves. Le gisement de l'Ouenza est le principal fournisseur de minerai de fer de type hématite dans le complexe en acier d'El Hadjar [3].

Le traitement des minéraux peut être considéré comme l'ensemble des procédés et techniques de préparation, de séparation et de purification d'espèces minérales ou d'éléments chimiques précieux, à partir d'une matière première, pour obtenir un concentré industriellement utilisable [3].

La lixiviation des minéraux est une méthode appliquée pour récupérer des métaux précieux à partir de minerais. L'utilisation de l'acide chlorhydrique pour la dissolution d'un minerai de fer aboutit généralement à une solution à forte concentration de fer ferrique [4].

Le fer de la solution de lixiviation est important dans l'hydrométallurgie. L'élimination ou la récupération à partir d'une solution riche en chlorure peut être effectuée par précipitation ou par des techniques d'extraction au solvant [5].

La lixiviation est un processus d'interaction entre les réactifs dissous et la phase solide. Le fer peut être extrait efficacement de ses minerais principaux avec du HCl à une concentration élevée. L'efficacité de l'extraction du HCl est attribuée à la formation de complexes de chlorure ferrique.

INTRODUCTION GENERALE

L'extraction liquide-liquide est l'un des processus de séparation industrielle les plus utilisés, permettant la séparation, la purification et la concentration de divers ions métalliques. Cette méthode est largement appliquée par la récupération de quantités appréciables d'éléments métalliques, soit pour la protection de l'environnement, soit pour leur récupération pour utilisation dans le secteur industriel [4].

Dans l'extraction des ions métalliques, la sélection de la molécule d'extraction est un élément clé du processus d'extraction [6]. En effet, il doit avoir une puissance d'extraction élevée et être éventuellement sélectif par rapport au soluté métallique ciblé.

De nombreux chercheurs ont effectué une extraction de solvation pour étudier la récupération du fer III, où les agents d'extraction possèdent des atomes donneurs (O, N, S, P) sans hydrogène labile via ces groupes, l'agent d'extraction peut remplacer partiellement ou totalement les molécules d'hydratation de cation, et solvate le métal. Dans le cas d'un agent d'extraction E, d'un cation métallique M^{m+} et d'un anion X^- , l'extraction est décrite par l'équilibre suivant:



L'utilisation expérimentale de cette relation permet de déterminer les coefficients stoechiométriques de l'équilibre, en faisant varier un seul paramètre. L'extraction sera d'autant plus forte que la concentration d'agent d'extraction E est élevée. De même, le chargement de la phase aqueuse avec des ions X^- , sous forme de sel acide ou non extractible, favorise l'extraction [7].

L'élimination du fer (III) à partir de solutions aqueuses après les processus hydrométallurgiques pour récupérer un certain nombre d'ions métalliques est très difficile [8]. De nombreuses publications ont porté sur l'application d'acides organophosphorés et de dérivés de composés organophosphorés dans la séparation du fer (III) de chlorure aqueux. Le fer ferrique a une forte tendance à former des complexes avec l'ion chlorure qui peut être extrait sélectivement par TBP [9-13].

INTRODUCTION GENERALE

Dans le cadre global d'une nouvelle thématique de recherche sur la lixiviation des métaux à partir des roches de mine et leurs extractions,

Vu l'importance de fer dans le domaine industriel et leur présence en excès dans le minerai de la mine de l'Ouenza et afin de valoriser ce trésor naturel on a procédé à la technique de la lixiviation en suite l'extraction liquide-liquide pour récupérer ce élément sous forme des ions Fe^{3+} . Pour cela cette étude a été faite pour fixée les condition optimales afin de récupérer la plus grande quantité possible du fer a partir de la roche ferrique de l'Ouenza.

Nous avons scindée notre thèse en quatre chapitres principaux :

Le premier chapitre, concerne les généralités sur la lixiviation des métaux à partir de gisement; ainsi que les rappels bibliographiques concernant la lixiviation en générale.

Le deuxième chapitre, concerne aussi les généralités sur l'extraction liquide-liquide des métaux en générale ainsi que les rappels bibliographiques sur l'extraction des métaux par les différents extractants utilisés en générale.

Dans le troisième chapitre, nous exposerons les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de la lixiviation chimique du minerai du fer de l'Ouenza par l'acide chlorhydrique.

Le quatrième chapitre est réservé à la présentation des résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de l'extraction fer (III) à partir de solution lixiviée du minerai de l'Ouenza par tributylphosphate en fonction des paramètres telle que ; la concentration de HCl, la concentration de KCl et la concentration de l'extractant TBP.

Finalement, une conclusion générale clora et résume les principaux résultats obtenus dans ce travail de thèse et mettra en relatif à la fois les point favorable et les perspectives à venir.

Introduction :

La lixiviation est l'art d'extraire les métaux de leurs minerais. Les minerais contiennent généralement les éléments métalliques à l'état oxydé. La majorité parmi eux sont des sulfures, des oxydes, des chlorures ou des carbonates. Cette technique est souvent utilisée pour des métaux lourds et précieux comme le cuivre, le zinc et l'uranium; elle est basée sur des réactions chimiques visant à absorber spécifiquement la substance à extraire. Dans ce chapitre on va présenter une généralité sur la lixiviation.

I.1. GENERALITES SUR LA LIXIVIATION

I.1.1. Définitions

L'obtention du métal en métallurgie extractive se fait par deux voies, soit par l'hydrométallurgie (voie humide) ou soit par la pyrométallurgie (voie sèche).

L'hydrométallurgie commence par la lixiviation, qui est un procédé consistant en une mise en solution sélective d'un concentré ou d'un minerai par un solvant (acide ou base), l'objectif de cette opération est de dissoudre une grande quantité des métaux utiles [14].

Parmi les principales étapes du traitement du gisement, mentionnons : le concassage et le broyage, la séparation chimique ou physique.

Le concassage et le broyage du gisement visent à libérer physiquement les minéraux nécessaires avant de les séparer des résidus par des procédés physiques et chimiques. Le concassage, effectué à sec, sert à simplifier le gisement en particules primitives. Le broyage, effectué pour obtenir des particules plus minces, se fait en milieu humide, parfois avec l'ajout de substances chimiques comme le carbonate de sodium, le cyanure de sodium et le dioxyde de soufre dans le circuit de broyage, en vue de la séparation du minerai [15].

I.1.2. Réactifs de lixiviation

Les réactifs de lixiviation les plus couramment utilisés sont [17]:

- **L'eau** : Elle est utilisée pour la lixiviation des minerais solubles dans l'eau tels que les sulfates et même les oxydes.
- **Les acides** : Les acides sont utilisés pour l'attaque de plusieurs constituants parfois d'une manière sélective. L'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique sont les réactifs les plus utilisés.
- **Les bases** : Les bases telles que l'hydroxyde de sodium (NaOH) et l'hydroxyde d'ammonium (NH₄OH) sont utilisées respectivement pour la lixiviation des bauxites ainsi que celle des minerais de cuivre et de nickel
- **Les sels solubles** : Les sulfates ferreux, les chlorures, les carbonates et cyanures de sodium permettent la lixiviation de certains minerais sulfurés tels que le CuS.
- **Les bactéries** : Les microorganismes tels que ; les thiobacillus pour les sulfures des métaux, les minerais complexes ainsi que pour les roches à faible teneur en minerai (< 0,4%). On effectue donc une biolixiviation.
- **Les gaz dissouts** : Le Dioxyde de soufre, Dichlore, Oxygène sont utilisés par exemple pour la lixiviation du Zinc [18].

I.1.3. Critères de choix d'un réactif de lixiviation

Plusieurs critères doivent être satisfaits pour un réactif de lixiviation, le choix de l'agent lixiviant dépend essentiellement des facteurs ci-après [16,19] :

- Les caractéristiques chimiques et physiques de la matière à dissoudre.
- Le coût du réactif.
- La réactivité avec le constituant utile à dissoudre.
- La possibilité de régénération du réactif.
- La corrosion limitée du réacteur de lixiviation.

I.1.4. Techniques de lixiviation

La lixiviation demande la mise en contact d'un fluide avec un solide, les techniques de lixiviation dépendent de la teneur en éléments utile ainsi que de la facilité de dissolution. On tient à signaler que toutes ces techniques citées ci-dessous se font soit dans les cuves ayant des différentes formes ou dans les fossés préparés [20].

1.1.4.1 Lixiviation par percolation

Dans cette technique le contact est réalisé par circulation de la solution lixiviante à travers un lit fixe des solides en couches de grain relativement perméable.

a) Lixiviation en place (in situ)

Cette technique est utilisée lorsque la teneur en minéraux utiles est faible ou pour des minéraux pauvres, elle consiste en la lixiviation directe du minerai en place vu que les opérations de minages et de transport n'est pas rentable.

Pour réaliser cette lixiviation, on introduit dans le gisement le solvant et la solution est récupérée à l'aide d'un drain soit par irrigation ; lorsque le gisement est exposé, ou soit par injection lorsqu'il est enterré.

Cette technique exige :

- ✓ Une bonne fragmentation du gisement pour permettre un contact efficace entre le réactif et le minerais.
- ✓ Un bon isolement du gisement vis-à-vis de l'hydraulique souterrain afin d'éviter la pollution de l'eau et une dilution des solutions obtenue.

b) Lixiviation en tas

Cette technique est utilisée pour des minerais très pauvres, l'opération se fait sur une surface plane inclinée préalablement nettoyée et imperméable, au-dessus de cette surface on dépose les minerais grenus en tas et on asperge ensuite le réactif.

CHAPITRE I : GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA LIXIVIATION

La solution riche est recueillie à l'extrémité inférieure de la surface afin d'être pompée aux bassins de récupération, lorsque la surface est naturellement imperméable on parle de DUMP LEACHING et lorsqu'elle est préparée artificiellement on parle de HEAP LEACHING.

c) *Lixiviation en stalles*

Le minerai à traiter est placé dans un réservoir rectangulaire et est placé sur la base de ce réservoir, l'agent de lixiviation est ajouté continuellement à la surface du minerai de manière ascendant. La solution riche est continuellement recueillie et évacuée du réservoir.

1.1.4.2. Lixiviation par agitation

L'agitation permet un meilleur contact entre l'agent de lixiviation et solides à lixivier. On distingue :

- Agitation pneumatique : elle se fait dans les Pachuca (réacteur cylindrique) munit d'une tubulure centrale à travers laquelle une injection d'air comprimé détermine un mouvement ascendant de la pulpe.
- Agitation mécanique : le réacteur de lixiviation est agité mécaniquement afin de permettre un bon contact.

1.1.4.3. Lixiviation sous pression

Cette technique permet de l'accélérer la mise en solution des éléments utiles qui sont lentes à pression atmosphérique, elle a lieu dans les autoclaves et la pulpe est injecté sous pression. Étant donné que la cinétique réactionnelle des sulfures est lente, cette technique est recommandable pour ce type de minerais.

1.1.5. Types de lixiviation

Les types de lixiviation sont classés suivant les agents lixivians utilisées [17]. On distingue :

1.1.5.1. Lixiviation chimique [17] :

La lixiviation permette à extraire des éléments constituants de minéraux en faisant dépasser une solution aqueuse à travers le sol permettant la dissolution des matières solides qui y sont

CHAPITRE I : GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA LIXIVIATION

contenues. Cette technique est couramment utilisée dans le secteur minier pour récupérer des métaux de valeur (argent, or, cuivre, uranium, zinc...) à partir de matériaux géologiques.

La lixiviation est une réaction de formation de complexes entre les éléments des lixiviants de la solution et le métal contenu dans la roche. C'est une réaction lente limitée par la distribution des réactifs dans le solide et des produits de la réaction dans la solution.

A. Lixiviation acide:

Cette lixiviation est utilisée pour les minerais à gangue acide, le milieu solvant est constitué de l'acide. On distingue dans cette catégorie :

➤ ***Lixiviation acide et oxydante :***

Il y a lixiviation oxydante lorsqu'il y a montée d'état d'oxydation de l'élément dans la solution que dans le solide. Ce type de lixiviation s'applique aux minerais mixtes (oxyde et sulfures). L'acide sulfurique est le solvant le plus utilisé. Les conditions oxydantes peuvent être réalisées par l'air (oxygène) ou par les ions ferriques présents (provenant des minerais ou ajoutés intentionnellement) [21].

➤ ***Lixiviation acide et réductrice:***

Dans ce types de lixiviation, la solution lixivante est rendue réductrice par un agent réducteur tels que le SO_2 , le fer ferreux, le NO_2 , le metabisulfite de sodium. La réduction permet la dissolution des oxydes tels que MnO_2 et CO_2O_3 qui ne sont pas solubles dans l'acide sulfurique dilue [21].

B. Lixiviation ammoniacale:

La lixiviation ammoniacale est utilisée pour les minerais à gangue dolomitique (CaO , MgO) qui se prêtent mal à une attaque acide. Pour les minerais sulfurés, la lixiviation ammoniacale se fait en présence d'oxygène comme agent lixiviation [17].

C. Lixiviation par cyanuration :

Ce type de lixiviation est appliqué essentiellement au traitement des métaux précieux. On utilise une solution diluée de cyanure de potassium (KCN) en milieu basique pour éviter l'hydrolyse du cyanure [21].

D. Lixiviation par les chlorures

Cette lixiviation est utilisée pour les minerais sulfurés mais l'utilisation de l'acide chlorhydrique est exclue compte tenu de son prix qui est élevé, cependant on emploie une solution acide de FeCl_3 .

E. Lixiviation par la soude caustique

Cette lixiviation est pour dissoudre les oxydes tels que la bauxite.

I.1.5.2.Lixiviation bactérienne

Elle est utilisée pour la mise en solution des minerais sulfurés, pauvres et complexes. Les microorganismes comme les thiobacilles et les ferrobacilles possèdent des propriétés catalytiques permettant d'augmenter la cinétique de lixiviation.

A. La biolixiviation

La biolixiviation (appelée aussi lixiviation biologique ou lixiviation bactérienne) est une technique d'extraction de métaux à grands intérêts économiques d'une roche, mettant en jeu des micro-organismes capables de convertir ces métaux de la forme solide à la forme soluble, qui pourront ensuite être extraits.

Ces processus peuvent être dissociés dans les eaux des sites à déshydratation minière acide (bactéries mésophiles) ou des sources hydrothermales (bactéries thermophiles).

Lorsque les microorganismes utilisent les minéraux comme source d'énergie en saisissant des électrons pour leur enrichissement. Cette technique s'effectue sans rejet de SO_2 dans l'atmosphère [22].

CHAPITRE I : GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA LIXIVIATION

Cette technique est naturelle, économique et important sur le plan environnemental. Elle s'effectue à des températures et pressions faibles avec une vitesse de réaction lente, mais leur inconvénient est l'obtention des solutions diluées.

On a trois catégories des bactéries suivant qu'elles procèdent à température faible, moyenne ou exagérée [23,24] sont :

- Les bactéries mésophiles largement connus par leur activité métabolique à température faible et moyenne (30°C à 35°C) sont *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxydans* (thermotolerant up to 50°C) et *Thiobacillus caldus* ;
- Les bactéries thermophiles moyenne (biolixiviation de 50°C à 55°C) : *Thiobacillus caldus*, *Sulfobacillus* (tolérant jusqu'à 63°C), *Sulfobacillus thermosulfidooxydans*, *Sulfobacillus acidophilus* et *Acidimicrobium* ;
- Les bactéries thermophiles exagérés (60°C à 85°C) : *Sulfolobus* (*sulfolobus metallicus*, *sulfolobus acidocaldarius*), *Acidianus brierleyi*.

Les solutions de biolixiviation de la chalcopirite produisent du soufre qui tend à recouvrir les particules minérales et à interférer dans le transfert d'électrons, la formation du soufre à la surface des particules se produit dans les processus chimiques et microbiens. Pour empêcher la formation du soufre on ajoute à la solution une catalyse (sels d'argent) du soufre afin de modifier la chimie du soufre.

B. La biosorption

La biosorption est un terme utilisé pour décrire tous les processus reliés à la récupération des métaux en présence des absorbant, qui sont des cellules vivantes ou morte.

La biosorption se fait avec des bactéries active ; lorsque les interactions métaux-bactéries se fait avec des cellules vivantes (précipitations, oxydation-réduction, ...), passive ; lorsque les

métaux sont transformé suite à des réactions physico-chimiques (complexation par des substances produites par les cellules, absorption du métal sur la paroi cellulaire) [25].

C. La précipitation

Le processus se fait sous des conditions anaérobies (qui se déroule en l'absence de l'oxygène) et performe une oxydation complète des sulfures à l'aide des bactéries sulfato-réducteur.

I.1.6. Mécanisme de la lixiviation

Après une étude approfondie du mécanisme de lixiviation, la transformation physico-chimique s'opère en cinq étapes :

- Le transfert des réactifs en solution vers l'interface solide-liquide.
- L'absorption des réactifs à la surface.
- La désorption des produits solubles de la réaction.
- Le transport des produits de l'interface solide-liquide vers la solution [21].

I.1.7. Paramètres de lixiviation

Les réactions de lixiviation sont des réactions hétérogènes qui dépendent fortement de la finesse du minerais ; plus le minerais est fin plus grand est la surface de contact et la lixiviation s'accélère proportionnellement à cette surface de contact, l'agitation qui permet de renouveler la surface de contact entre le solide et la solution lixivante.

Les paramètres de lixiviation consistent à définir les conditions donnant un bon rendement de solubilisation pour un cout minimum.

Les paramètres importants sont [19] :

- ✓ La température
- ✓ L'agitation
- ✓ Le pourcentage des solides
- ✓ Le pH
- ✓ La concentration des réactifs

CHAPITRE I : GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA LIXIVIATION

- ✓ La granulométrie
- ✓ Le temps.

Les critères d'évaluation suivis pour une étude de mise en solution de solides sont :

- ✓ Le rendement de lixiviation, est un rapport de la quantité du métal solubilisé sur celui alimenté avant la lixiviation. Il est exprimé en pourcentage.
- ✓ La solubilisation, nous renseigne sur la quantité de métal lixivié d'une quantité donnée du minerai. Elle s'exprime en Kg /t de minerai, calculée sur base des analyses sur les solides.
- ✓ La consommation d'acide, se calcule par analyse des solutions (acidité initial et final), c'est la quantité d'acide consommé au cours de la lixiviation et s'exprime en Kg/t de minerai.

I.1.8. Approche cinétique

La cinétique chimique nous renseigne sur la vitesse de réaction qui inclut le mécanisme des transformations chimiques ainsi que leurs vitesses.

Dans le modèle de base interviennent plusieurs hypothèses. Dans les deux premières hypothèses, on considère que les particules solides ont une forme sphérique et gardent leur forme lors de la réaction. La troisième hypothèse suppose que la réaction chimique est effectuée dans une interface nette entre les particules solides primaires et le produit de la réaction [24]. A cela s'ajout d'autres hypothèses concernant l'étape de contrôle de la vitesse de dissolution.

Les modèles de lixiviation sont prévus pour mettre une relation entre la vitesse de dissolution et toute distinct variable d'une part (fraction de dissolution), et les données essentiels du minerai (le rayon initial de particule) et les paramètres opératoires d'autre part (temps de lixiviation).

Pour découvrir l'influence de différents paramètres sur lixiviation ; on justifiée sur l'hypothèse du mécanisme réactionnel qui étudier des équations décrit les points expérimentaux.

CHAPITRE I : GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA LIXIVIATION

Par conséquent, la conception du mécanisme d'un système de lixiviation est une forme important de cette étude, tandis que la connaissance de la cinétique du processus de contrôle de la vitesse et de la réaction solide produits sont essentiels pour une compréhension complète du système en tant que confirme par Aydogan et al [26].

La modèle cinétique de lixiviation est valorisée par la vitesse de réaction dans les systèmes de fluide-solide, qui peut être déterminée par un modèle non catalytique hétérogène qui a un certain nombre d'applications dans des procédés chimiques et hydrométallurgiques.

Le modèle de base de réduction est la plus fréquemment utilisé. Le modèle de base agissant en tant que diminution de la lixiviation est contrôlé soit par la diffusion du réactif à travers la couche limite de solution, ou par l'intermédiaire d'une couche de produit solide, ou par le taux de la réaction chimique de surface [27].

Les caractéristiques des réactions hétérogènes sont :

- ✓ Nature de l'interface solide-liquide ;
- ✓ Présence d'une interface entre les réacteurs ;
- ✓ La géométrie de l'interface ;
- ✓ L'aire de l'interface [17].

Le contact solide- liquide est recouvert d'une couche de liquide immobile liée à l'adhésion du liquide à la surface et à la vitesse de déplacement de la couche par suite de la viscosité du liquide, au travers laquelle les réactants de lixiviation doivent diffuser avant d'atteindre l'interface. L'étape la plus lente est celle qui impose la cinétique globale de la réaction hétérogène, trois cas sont possibles :

y' La réaction est contrôlée par la diffusion lorsque la vitesse de réaction à l'interface est plus rapide que la diffusion des réactants à l'interface.

y' La réaction est contrôlée chimiquement lorsque la vitesse de la réaction chimique est plus lente que la vitesse de diffusion.

CHAPITRE I : GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA LIXIVIATION

y' Le contrôle mixte est observé lorsque la vitesse de la réaction chimique est du même ordre que celle de la diffusion.

Facteurs qui influencent la cinétique de lixiviation [28] :

- La nature de la surface solide

La nature de la surface des solides réactants joue un rôle sur la cinétique de la réaction mettant en jeu des solides, ceci est dû à la présence des défauts tels que les dislocations, les impuretés chimique et les atomes interstitiels.

- La température

La température a une influence sur les processus chimique car la constante cinétique k , dans l'expression de la vitesse ($v = k \cdot A \cdot C_i$) varie exponentiellement avec la température selon la relation d'Arrhenius :

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (I.1)$$

Avec :

k ($m^2 \cdot m^{-1}$) : est la constante de vitesse,

A ($m^2 \cdot m^{-1}$) : facteur de fréquence

E_a : l'énergie d'activation,

T ($^{\circ}C$) : est la température de réaction.

R : la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J/mol.K}$).

- L'agitation

La diffusion est très sensible à l'agitation ; l'augmentation de la vitesse d'agitation permet de réduire l'épaisseur de la couche limite, ce qui augmente la vitesse de réaction .

➤ La granulométrie

La taille des particules augmente la surface de contact entre les solides et le liquide, ce qui augmente la vitesse de réaction.

➤ La densité de la pulpe

L'augmentation du rapport phase aqueuse sur phase solide tout en maintenant la constance de la concentration de l'espèce lixivante provoque l'augmentation de la vitesse de lixiviation.

➤ La concentration de l'espèce lixivante en solution ou la pression de gaz

La solubilité du gaz dans le liquide est favorisée par l'augmentation de la pression des gaz, ce qui conduit à une augmentation de la concentration de l'espèce lixivante en solution. Ainsi la vitesse de la réaction s'agrandie.

I.1.9. Modélisation de la lixiviation

Les modèles de lixiviation (chimique ou bactérienne) sont élaborés pour établir un lien entre la vitesse de dissolution ou toute autre variable d'une part, et les paramètres opératoires et les données intrinsèques du minerai d'autre part. Le modèle (sous forme d'équations) vérifie les points expérimentaux. Il est construit sur base d'hypothèses du mécanisme réactionnel qui est vérifié lorsque l'équation décrit les points expérimentaux. Cela permet de prévoir l'influence de différents paramètres.

I.1.9.1. Modèle de dissolution exponentielle

C'est le modèle le plus simple qui suppose que la vitesse de dissolution est proportionnelle à la fraction dissoute.

$$\text{vitesse de dissolution} = \frac{dX}{dt} = k X \quad (I.2)$$

Avec

X : la fraction lixiviée à l'instant t

K : la constante de vitesse

La relation permet après intégration d'estimer la fraction dissoute à l'instant t. Dans le cas général où on considère qu'une fraction initiale X_0 est dissoute au début (cas de la lixiviation des sulfures qui contiennent une fraction d'oxydes), la fraction dissoute après un temps t est donnée par la relation :

$$X = X_0 e^{-kt} \quad (I.3)$$

Avec :

X_0 la fraction oxydée dissoute au début.

I.1.9.2. Modèle de cœur rétrécissant (shrinking core)

C'est le modèle cinétique le plus recommandé par plusieurs auteurs (Chaudhury et al, 1985 ; Lochmann et Pedlik, 1995 ; Hackl, 1995 ; Gomez et al, 1999 ; Sand et al., 2001 ; Lizama et al., 2003 ; Uryga et al., 2004) [29-35]. Dans ce modèle, on considère que les particules minérales qui se dissolvent sont des sphères de rayon initial r_i . La dissolution se fait en laissant une couche poreuse de produits insolubles à la surface des particules minérales et que la cinétique dépend de l'évolution de la surface de réaction.

Cette surface diminue en fonction du temps à une vitesse qui dépend de la diffusion du réactant à travers la couche des produits de la réaction (figure I.1). Pour des particules fines, le rayon à un temps t (r_t) est une fonction linéaire du temps de lixiviation.

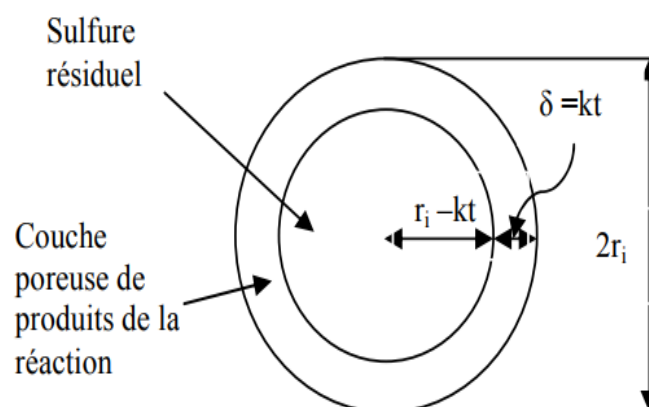


Figure I.1 : Représentation schématique d'une particule minérale en dissolution

CHAPITRE I : GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA LIXIVIATION

Avec :

r_i le rayon initial de la particule,

$r_t = r_i - kt$ le rayon après un temps t ,

$\delta = kt$ la profondeur de pénétration dans la particule,

k la constante de vitesse linéaire.

Il existe deux équations principales pour déterminer le mécanisme de dissolution du solide par le modèle de cœur rétrécissant [36]:

$$1 - \sqrt[3]{(1 - X)} = k_r t \quad (I.4)$$

Pour un mécanisme de dissolution purement contrôlé par une réaction chimique interfaciale.

$$1 - \frac{2X}{3} - (1 - X)^{2/3} = k_d t \quad (I.5)$$

Pour un mécanisme de dissolution purement contrôlé par la diffusion.

Avec k_r et k_d comme constantes de vitesse respectives, t est temps de contact et X est la fraction de fer lessivé.

I.2. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA LIXIVIATION

Les éléments extraits par hydrométallurgie sont à l'origine inclus dans un minerai qui peut être défini comme une roche naturelle contenant un ou plusieurs des éléments susceptibles d'en être extraits dans des conditions économiques satisfaisantes afin d'alimenter les activités humaines. En générale, la lixiviation est industriellement utilisée pour récupérer des métaux ou des minéraux de valeur sans avoir recours aux techniques minières traditionnelles.

La littérature, notamment prolixe dans ce domaine, admette un nombre considérable de publication, de mises au point et d'ouvrages. Pour cette raison nous ne mentionnerons dans cette partie préalable que les ouvrages les plus récents et ceux ayant trait directement à nos travaux.

CHAPITRE I : GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA LIXIVIATION

A.D. Souza et coll. ont traité la lixiviation d'un concentré de silicate de zinc dans l'acide sulfurique avec taille des particules (0,038 - 0,075 mm), température (30 - 50°C) et concentration initiale de l'acide (0,2 - 1,0 mol.l⁻¹). Les résultats ont montré que la diminution de la taille des particules, l'augmentation de la concentration de l'acide et la température accroît le taux de la lixiviation. Le modèle cinétique des solides poreux testé est en utilisant le modèle de grain avec contrôle de diffusion poreuse. Ce modèle a décrit avec succès la cinétique de lixiviation de zinc où l'énergie d'activation de $51,9 \pm 2.8$ kJ.mol⁻¹ et d'un ordre de réaction de $0,64 \pm 0,12$ par rapport à l'acide sulfurique [37].

L. Ahonen et coll. ont étudié plusieurs paramètres dans la biolixiviation d'un minerai de sulfure qui contient les minéraux sulfurés comme chalcopryrite, pentlandite, pyrite, pyrrhotite et la sphalérite. Les expériences étaient réalisées en utilisant des réacteurs de lixiviation qui ont été faits avec Fer et bactéries, et l'eau de la mine de la source oxydant. Le taux de lixiviation dans les témoins stériles était négligeable. La consommation d'acide est le plus élevée sous faible pH et de faibles conditions de potentiel redox. La solubilité du fer ferrique était contrôlée par la jarosite et un hydroxyde Fe (III). Les taux de lixiviation Co, Cu, Ni et Zn ont montré une augmentation avec la concentration de fer ferrique dissous [38].

En 2000, M.K. Jha et coll. ont montré que le traitement hydrométallurgique est efficace et souple pour le traitement de zinc contenant les boues, les résidus, etc. Sont générés dans diverses industries chimiques et métallurgiques. En utilisant l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, solution ammoniacale et l'hydroxyde de sodium comme lixiviants pour la récupération de zinc. La solution de lixiviation ainsi obtenue a été purifiée par la méthode d'extraction du solvant ou échange d'ions. Le métal est produit à partir de la solution de purifié par électrolyse ou la cristallisation [39].

S.M. Javad Koleini et coll. ont découvert que le taux de lixiviation de la chalcopryrite à la pression atmosphérique et dans les milieux sulfatés avec ion ferrique est faible en raison de la formation de couche passive autour des particules de chalcopryrite. Dans cette étude, la pyrite est utilisée comme catalyseur de la lixiviation de la chalcopryrite. En raison de l'interaction galvanique entre la chalcopryrite et la pyrite, le taux de lixiviation de la chalcopryrite est augmenté. Les effets de paramètres tels que la vitesse d'agitation, le rapport pyrite / chalcopryrite, le potentiel de la solution, la température et la concentration initiale en acide ont été étudiés. Les résultats montrent que la récupération maximale de cuivre (plus de 95%) est

CHAPITRE I : GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA LIXIVIATION

obtenue en moins de 24 h, vitesse d'agitation de 1150 tr / min, rapport pyrite / chalcoppyrite 4, potentiel de solution 410 mV, température 85 ° C et concentration initiale en acide sulfurique 45 g / l [40].

A. A. Baba et coll. ont étudié les caractéristiques physico-chimiques de la dissolution cinétique d'une sphalérite Nigérienne dans l'acide chlorhydrique (HCl). A température 80 ° C et une concentration 4 M d'HCl, environ 91,8% de sphalérite a été dissous dans 120 min du temps avec un diamètre de la particule (63- 112 µm) et un rapport solide / liquide de 10 g / l. Le calcul de l'énergie d'activation est donnée 39,09 kJ / mol [41].

En 2007, Z. Chenglong et coll. ont fait un procédé hydrométallurgique pour récupérer le zinc à partir de sphalérite dans une solution alcaline par conversion chimique de PbCO₃. Le S initialement présentes dans ZnS peut être converti en PbS, tandis que le Zn peut être convertie en Na₂Zn(OH)₄ dans la solution alcaline en présence de PbCO₃. Le Pb peut être converti en nouveau PbCO₃ dans la solution du Na₂CO.

Ils ont trouvés que plus de 90% du Zn peut être extrait en ZnS lorsque le procédé de lixiviation est exploité dans une solution de NaOH de 6 M à 90°C avec PbCO₃ comme additif, et plus de 95% de PbS dans les résidus de lixiviation peut être convertie en PbCO₃ en agitant les résidus de lixiviation en solution Na₂CO avec bulle d'air à une température de 80°C. La solution de lixiviation peut être utilisée pour produire une poudre de zinc métallique par voie électrolytique, après séparation des impuretés chimiques [42].

R. Dehghan et coll. ont étudié la cinétique de lixiviation d'un concentré de sphalérite à faible teneur en calcaire contenant 38% d'ankérite et titrant 32% de Zn, 7% de Pb et 2,2% de Fe a été étudiée dans une solution de HCl-FeCl₃. Un réseau orthogonal standard L16 (cinq facteurs dans quatre niveaux) a été utilisé pour évaluer l'effet de la concentration de Fe (III) et de HCl, la température de réaction, le rapport solide-liquide et la taille des particules sur la vitesse de réaction de la sphalérite. Les données cinétiques ont été analysées avec les modèles de particules rétrécissantes et de rétrécissement. Une nouvelle variante du modèle à noyau rétractable a mieux adapté les données cinétiques dans lesquelles le transfert interfacial et la diffusion à travers la couche de produit affectent la vitesse de réaction. L'énergie d'activation pour la dissolution s'est révélée être de 49,2 kJ / mol. Un comportement cinétique similaire a été observé lors de la dissolution de la sphalérite dans des solutions acides de sulfate ferrique

CHAPITRE I : GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA LIXIVIATION

et de chlorure ferrique, mais les constantes de vitesse de réaction obtenues par lixiviation dans des solutions de chlorure étaient environ dix fois plus élevées que dans les solutions de sulfate [43].

En 2012; A. A. Baba et coll. ont étudié la lixiviation d'un minerai de galène Nigérienne dans une solution d'acide chlorhydrique à un taux fixe de 450 tours par minute. 94,8% de galène a été dissoute par HCl 8,06M à 80°C en 120 min avec un rapport S/L initial de 10 g / l. L'énergie d'activation correspondant a été calculée à 38,74 kJ.mol⁻¹. Le mécanisme de la dissolution de la galène a été établi par le modèle de shrinking core diffusion contrôlée avec une réaction chimique :

$$1 - (2/3) X - (1-X)^{2/3} = k t.$$

Enfin, l'analyse de diffraction (rayons X) du résidu de lixiviation a montré la présence de soufre élémentaire, du chlorure de plomb et un quartz [44].

A. A. Baba et coll. ont fait la lixiviation chimique et microbienne d'un minerai Nigérien de fer dans l'acide sulfurique. Environ 76,80% de minerai de fer a été dissous à un temps de 120min, avec concentration de H₂SO₄ 12M, une température de 80°C, une vitesse d'agitation de 360rpm et la taille des particules 0.04-0.05mm. La vitesse de la réaction en fonction des processus de réaction contrôlée a été jugé conforme avec le modèle de base rétrécissement:

$$1 - (1-\alpha)^{1/3} = Kt.$$

La réaction est du premier ordre par rapport à la concentration d'ions H⁺. Une expérience de dissoudre un minerai par l'action microbienne de thiobacillus ferrooxidans n'a pas été sacrifiée de succès. Ceci a été attribué probablement à très faible teneur en soufre de la matière minérale [45].

T. Yoshida [46] a montré que le mécanisme de lixiviation d'oxyde de zinc est important non seulement de comprendre le processus de fusion du zinc mais aussi de développer des nouveaux processus de recyclage du zinc. Les résultats obtenus sont comme suit :

- L'énergie d'activation de la réaction de lixiviation par l'acide sulfurique était de 17,5 kJ.mol⁻¹ et 11,6 kJ.mol⁻¹ par des solutions d'acide chlorhydrique.

- Les augmentations des taux de lixiviation en proportion de la racine carré de la vitesse de l'éprouvette en rotation. Ces résultats indiquent que le facteur de contrôle de la vitesse réactionnelle de l'oxyde de zinc dans la solution de lixiviation acide est le transport de masse.

F.W. Ntengwe a étudié la lixiviation du minerai de dolomite et de cuivre avec l'acide sulfurique dans des conditions contrôlées pour évaluer l'intérêt économique. La lixiviation a été réalisée dans la durée de 0-6 heures. La lixiviation a été favorisée à un pH faible ($1,8 < \text{pH} < 3$) que ceux à hautes (de $\text{pH} > 3$) pour être efficace dans la récupération du cuivre à partir de la chalcopirite avec des rendements de 72 à 93% par la taille des particules $75 \mu\text{m}$ [47].

Z.GUO et coll. ont été utilisé un réseau orthogonal L16 (45) pour examiner les effets de quatre paramètres, la concentration de NaCl, H_2SO_4 , la température et la densité de la pulpe, pour la récupération de Cu, In, Pb et Zn à partir d'un résidu hydro-métallurgique. Les résultats montrent que la température de la solution de lixiviation a un effet significatif sur la récupération de Cu, In et Zn, tandis que la concentration de H_2SO_4 a une influence évidente sur ces extractions des métaux. La densité des particules et la concentration de NaCl de façon significative affecter extraction Pb. Sur la base des expériences de l'ensemble orthogonal, les conditions optimales sont: la concentration de NaCl de 250 g / L, concentration de H_2SO_4 1M, température de 85°C , et de densité des particules 100 g / l [48].

Y. GU et coll. ont étudié la lixiviation du concentré de sulfure de zinc du différent paramètres telle que la taille des particules, la température, le rapport solide-liquide et la quantité d'additif de procédé de la lixiviation acide sous pression. Les résultats indiquent que l'additif peut améliorer la cinétique de la réaction et le taux de conversion. Soufre peut être séparé avec succès à partir du concentré de sulfure du zinc en tant élémentaire soufre. Les paramètres expérimentaux raisonnables sont obtenus comme suit: la température de lixiviation 150°C , la pression partielle d'oxygène 1 MPa, une quantité d'additif %, le rapport solide-liquide 1: 4, le temps de la lixiviation 2 h, la concentration initiale d'acide sulfurique à 15%, et la taille de particules inférieure de $44 \mu\text{m}$. A ces conditions optimales, le taux de la lixiviation du zinc est 95% et le taux de réduction de soufre peut atteindre 90% [49].

S.M.C. Santos propose un procédé hydrométallurgique pour récupérer le zinc et autres métaux précieux à partir d'un concentré de sulfure de zinc. Les résultats ont montré que l'utilisation

CHAPITRE I : GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA LIXIVIATION

d'un rapport solide-liquide de 5%, il était possible de récupérer 95% de zinc au bout de 2 heures, avec une solution 0,5 M de H_2SO_4 et 0,5 M de $Fe_2(SO_4)_3$ à 80 ° C.

La lixiviation du cuivre a été favorisée par l'utilisation d'un milieu de chlorure, où environ 60% de l'extraction a été observée après 2 heures de lixiviation à 80 ° C, avec un rapport solide-liquide de 10% et une solution de HCl 0,5 M, $FeCl_3$ 1,0 M et NaCl de 1,0 M. Tests de lixiviation avec l'addition d'air, O_2 et H_2O_2 ont également été effectués pour augmenter la quantité de Fe (III) par rapport à Fe (II) en solution. Une amélioration de 20% sur l'extraction de zinc a été observée lorsqu'a été ajouté oxygène pour le système [50].

M.K. Jhaa et coll. ont fait le traitement hydrométallurgique efficace et souple pour traiter les cendres de zinc, poussières carneau, des boues, et des résidus, etc..., qui sont générés dans diverses industries chimiques et métallurgiques. Les procédés hydrométallurgiques ont été décrits pour la récupération de zinc à partir de l'utilisation des lixiviants : l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'hydroxyde de sodium et solution ammoniacale etc. La solution de lixiviation ainsi obtenue a été purifiée par rapport aux impuretés à l'aide de la précipitation, par la méthode échange d'ions ou extraction de solvant [51].

En 2010, R. Alizadeh et coll. ont fait la récupération du zinc à partir d'un résidu de lixiviation contenant 9,87% de Zn et 4,93% de Fe avec acide sulfurique, Fe a été dissous ainsi que Zn qui peut réduire l'efficacité d'extraction de Zn. Ils ont étudié les effets de la température, le pH, le rapport S/L, et le temps de réaction, et la concentration de peroxyde d'hydrogène ou le dioxyde de manganèse sur la récupération du zinc et du fer dans des conditions de lixiviation non oxydantes et oxydantes. En utilisant des conditions optimales de lixiviation pour la récupération de fer avec 70% en lixiviation non oxydant et réduit à 0,4 et 5% dans la présence des MnO_2 and H_2O_2 , respectivement, avec récupération de zinc acceptable [52].

Ž. Vračar Rajko et coll. ont fait la lixiviation d'échantillons finement grainés de sulfure de cuivre par H_2SO_4 avec l'ajout de $NaNO_3$. L'effet de la température, les concentrations de $NaNO_3$ et H_2SO_4 , la vitesse d'agitation, le rapport des phases et le temps, le degré de lixiviation de cuivre a été étudié. L'augmentation de la quantité de cuivre dissoute avec l'accroissement des valeurs de tous ces paramètres. Une analyse cinétique montre que le mécanisme de lixiviation est très complexe. En utilisant des modèles mathématiques appropriés cinétiques, on constate que le taux de lixiviation est contrôlé chimiquement. Il a

CHAPITRE I : GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA LIXIVIATION

été conclu que la réaction de lixiviation est du premier ordre par rapport à la concentration de NaNO_3 et du second ordre par rapport à la concentration de H_2SO_4 [53].

D. Moradkhani et coll. [54] ont fait le traitement de la séparation du zinc et de récupération de cadmium par une lixiviation alcaline. Les résultats ont montré que, dans deux étapes alcalines de la lixiviation, le taux de la lixiviation de zinc était de 98%, tandis que nickel et cadmium sont restés intacts en résidu pendant 1 h à température 75°C en présence de 8 M d'hydroxyde de sodium et rapport L/S de 10: 1.

Ainsi, le zinc a été séparé de nickel et cadmium sélectivement. Dans l'étape suivante, la lixiviation par l'acide sulfurique de résidus alcalins de lixiviation, avec 1 M d' H_2SO_4 à 70°C et rapport L/S de 10: 1, fourni une solution de sulfate de réserve contenant 49,92 g / l Cd, 2,77 g / l Zn, 12,76 g / l de Ni et 1,18 g / l Cu.

En 2011 la lixiviation du fer total et du titane ont été étudiées par Alafara A. Baba et coll [55]. Une étude détaillée sur la lixiviation quantitative du minéral et séparation par l'extraction par solvant a également été effectuée. L'effet de certains paramètres tels que l'acide les concentrations et la température ont été étudiées. Les résultats expérimentaux indiquent que le taux de dissolution est par contrôle de diffusion. Avec une solution de 2,0 M HCl, environ 85,4% des le minerai a été dissous dans 120 min. en utilisant un rapport solide: liquide de 10g / L à l'optimum condition. L'énergie d'activation calculée, l'ordre de réaction et la constante d'Arrhenius étaient 38,4 kJ / mol, 0,85 et 11,8 s^{-1} , respectivement. La pureté minéralogique par rayons X la diffraction (XRD) a montré que, à l'exception des pics importants d'Ilmenite (FeTiO_3), les composés suivants: ZnSO_4 , SiO_2 , CaFeO_7 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, CaTiO_4 et Mn_5O_8 étaient également présent.

En 2016 la lixiviation du minerai de Fayalite par une solution d'acide chlorhydrique pour un éventuel enrichissement industriel a été étudiée par Alafara A. Baba et coll. Dans les expériences, différentes variables allant de la concentration de la solution à la température de réaction et à la taille des particules ont été considérées. Un modèle cinétique montrant les effets de ces variables sur le taux de lixiviation a été développé. Il a été déterminé que l'augmentation de la concentration en solution et la température de réaction, et la diminution de la taille des particules augmentent la dissolution du minerai. Dans un état optimal de la

CHAPITRE I : GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA LIXIVIATION

solution de HCl 2,0 mol /l, 75-90 µm de taille de particule et de température de 75 ° C avec agitation modérée, 84,2% du minerai de Fayalite a réagi en 120 minutes.

Le mécanisme de contrôle de la vitesse a été déduit pour être une réaction contrôlée par diffusion, comme en témoignent l'énergie d'activation calculée de 33,5 kJ / mol.

Les produits de fayalite initiaux et lixiviés ont donc été caractérisés par une fluorescence à rayons X à dispersion énergétique (EDXRF), une diffraction des rayons X (XRD) et une microscopie électronique par balayage (SEM) couplée à des techniques de spectroscopie à dispersion énergétique (EDS) [56].

L'étude cinétique de la lixiviation du fer à partir de l'argile de kaolin du comté d'Agua Blanca (Mexique) a été réalisée par Felipe Legorreta G., et coll [57], à l'aide de solutions d'acide oxalique pour la dissolution du fer. Les effets de la concentration et de la température de l'acide ont été étudiés pour déterminer les paramètres cinétiques pendant la lixiviation du fer dans les milieux d'acide oxalique. Il on constaté que le taux de dissolution du fer a augmenté avec l'augmentation de la concentration et de la température, respectivement. Les résultats de la lixiviation ont montré que la dissolution du fer de l'argile de kaolin pouvait être due à un contrôle de la réaction chimique. L'énergie d'activation calculée dans ce travail était de 50,32 kJ • mol⁻¹, pour l'intervalle de températures de 273 à 333 K; qui est caractéristique d'un procédé contrôlé par une réaction chimique. Selon les résultats indiqués ci-dessus, l'élimination du fer est possible, ce qui peut améliorer la valeur économique de ce type d'argile de kaolin, en étant possible son utilisation dans les industries de la céramique et du papier comme matière première de haute qualité.

Introduction :

L'isolement des produits, des métaux et des acides minéraux, à partir de minéraux ou de déchets, jusqu'à leur obtention à l'état pur, est une opération de grande importance. Ce processus est disponible possible grâce à l'emploi de certaines substances dites extractants.

L'extraction liquide-liquide compte parmi les procédés séparatifs, permettant la séparation, la purification et la concentration d'ions métalliques divers [58]. Elle a connu au cours de la seconde moitié du XXème un essor considérable notamment avec le développement de l'énergie nucléaire. Ses applications touchent des domaines aussi variés comme l'hydrométallurgie, la pharmacie ou le traitement des effluents industriels. Elle permet d'extraire et de séparer une grande variété de solutés (métaux, acides, molécules organiques telles que le phénol ou les colorants) à partir de solutions aqueuses (jus de lixiviation, effluents industriels, ...). Elle repose sur la différence de solubilité du soluté entre deux phases non miscibles [59].

L'extraction liquide-liquide présente de nombreux avantages; c'est une méthode dont la mise en œuvre est relativement facile et elle s'applique à de très nombreuses substances. En outre, ce procédé peut être utilisé, tant pour l'isolement de quantités importantes de substance que pour des traces infimes [60].

Les inconvénients de l'extraction liquide-liquide sont bien connus tel que la consommation d'énorme quantités de solvants organiques potentiellement toxiques, perte de solvants organiques et extractant (dans la phase aqueuse), la lenteur de la séparation des deux phases par décantation et/ou la formation d'émulsion stable [61].

II.1. GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

II.1.1. Définitions

II.1.1.1 Procédé d'extraction

L'extraction liquide-liquide, appelée aussi extraction par solvant, est une méthode physico-chimique de séparation et de concentration d'éléments chimique. Elle est basée sur la distribution d'un soluté métallique entre deux phases liquides non miscibles dont l'une est

aqueuse et l'autre organique. La phase organique constituée par un ou plusieurs extractants dissous dans un diluant est encore appelée solvant.

C'est une méthode de choix qui permet de résoudre de multiples problèmes de séparation et de purification des métaux grâce à son efficacité et sa sélectivité [62].

II.1.1.2. Désextraction :

Opération consistant à faire ressortir le ou les solutés de l'extrait. Le plus souvent, il s'agit d'un transfert vers une 3^{ème} phase de même nature que la phase d'alimentation, sans pour autant lui être identique [63].

II.1.1.3. L'extractant :

L'extractant est un composé possédant le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un composé organométallique soluble dans la phase organique [64]. Le choix de l'extractant pour un procédé d'extraction liquide - liquide constitue une étape cruciale pour réaliser une extraction efficace. Généralement il est déterminé suite à un compromis entre des considérations technico-économiques et propriétés physico-chimiques; cependant il est impératif que l'extractant présente un certain nombre de caractéristiques, parmi lesquelles on peut citer [65].

II.1.1.4. Solvant (diluant) :

C'est un composé organique capable de donner des combinaisons avec le soluté métallique transféré dans la phase organique. Il présente des propriétés physico-chimiques lui permettant de former une phase organique continue, non miscible à la phase aqueuse.

Le diluant stabilise les propriétés physico-chimiques de la phase organique, diminue la viscosité de l'extractant, minimise et stabilise la formation d'émulsions [66]. Il peut aussi changer la nature chimique de l'extractant. Comme exemple, les acides organophosphorés sont dimères dans les hydrocarbures saturés et sont monomères dans les solvants polaires, ce qui leur confère des propriétés extractives différentes suivant le diluant utilisé.

Les diluants les plus employés sont les hydrocarbures aliphatiques (kérosène, hexane, ...), aromatiques (benzène, toluène, ...) et leurs dérivés halogènes (tétrachlorures du carbone, dichlorométhane, chlorobenzène...) [67].

II.1.1.5. Raffinat :

Solution d'alimentation qui a perdu une partie ou la totalité de ses solutés par transfert dans l'autre phase, cette phase résiduelle est épuisée en soluté [68].

II.1.1.6. Extrait :

Phase séparé (souvent organique) qui contient le ou les solutés extraits à partir de l'autre phase (raffinat) [68].

II.1.2. Principe de l'extraction liquide-liquide :

Le principe de l'extraction liquide-liquide, est fondé sur la distribution de soluté métallique M entre les deux phases aqueuse et organique immiscibles. En pratique l'utilisation de ce procédé requiert deux opérations successives :

- Une mise en contact intime des deux phases liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre ou d'un état proche de l'équilibre et pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation dans le solvant. A l'équilibre, le rapport des concentrations du soluté dans l'extrait et le raffinat, appelé rapport (ou coefficient de distribution) donne une mesure de l'affinité relative du soluté pour les deux phases.

- Après leur contact, une séparation ultérieure des deux liquides (extrait et raffinat) sous l'effet de la gravité naturelle auquel peut s'ajouter dans certains cas la mise en œuvre d'autres forces : force centrifuge, champ électrique etc [69].

Le processus de complexation a lieu à l'interface entre les deux phases liquides mis en contact. L'interface entre les deux phases se caractérise par une forte concentration des molécules d'agents complexants dont les groupements hydrophiles trempent dans la phase aqueuse; il se forme ainsi un front interfacial très polarisé qui a pour effet d'attirer de la phase aqueuse les molécules (cations + anion) des sels ou d'acides [71].

CHAPITRE II : GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX

L'extraction liquide –liquide est fondée sur la distribution de soluté M entre les deux phases aqueuse et organique immiscibles. Durant ce transport, le potentiel chimique du soluté en phase organique s'accroît tandis que celui de la phase aqueuse diminue.

L'égalité du potentiel chimique d'une molécule dans deux phases en équilibre, se traduit par la proportionnalité des activités relatives, donc approximativement par la proportionnalité des concentrations de cette molécule dans les deux phases [67].

On peut donc écrire [71]:

$$\mu_{aq} = \mu_{org}$$

(II.1)

μ : Potentiel chimique

org : Désigne les espèces chimiques dans la phase organique.

aq : Désigne les espèces chimiques dans la phase aqueuse

$$\mu_{aq} = \mu_{aq}^{\circ} + R T \ln \alpha_{aq} \quad (\text{II.2})$$

$$\mu_{org} = \mu_{org}^{\circ} + R T \ln \alpha_{org} \quad (\text{II.3})$$

$$\frac{\alpha_{org}}{\alpha_{aq}} = \exp \left[\frac{\Delta\mu^{\circ}}{RT} \right] = P \quad (\text{II.4})$$

α : activité chimique de M

$\Delta\mu^{\circ}$: Enthalpie libre de transfert d'une mole de M d'une phase à l'autre.

T : Température en °C

R : Constante des gaz parfaits

P: Constante de partition.

II.1.3. Paramètres d'une extraction liquide – liquide :

L'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) a édité une version révisée et étendue de ses recommandations concernant la nomenclature relative à l'extraction liquide-liquide [72].

L'extraction est définie en termes de [69] :

- *Constante d'extraction (K_{ex})* : constante se rapportant à une réaction d'extraction et traduisant l'état d'équilibre en termes de concentration des espèces impliquées.

- *Rapport de distribution ou coefficient de distribution (D)* : rapport de la concentration totale d'un soluté dans l'extrait (indépendamment de sa forme chimique) à sa concentration totale dans l'autre phase. Le rapport de distribution est un paramètre expérimental caractérisant l'état d'un système d'extraction à un instant donné, cet état n'étant pas obligatoirement l'état d'équilibre.

- *Rendement d'extraction ou fraction extraite (E)* : fraction (souvent exprimée en pour-cent) de la quantité totale d'un soluté que l'on retrouve dans l'extrait.

II.1.3.1. Expression du partage :

Le principe général pour la distribution des espèces moléculaires, loi de distribution, a été introduit la première fois en 1872 par Berthelot et Jungfleisch et résumé thermodynamiquement par Nernst en 1891 [73].

Généralement, une solution peut contenir plusieurs solutés. La présence de chacun d'entre eux peut influencer sur l'extraction des autres. Par souci de clarté, nous n'envisagerons ici qu'une seule espèce extractible M.

Nous supposerons dans un premier temps, un partage par simple différence de solubilité entre deux solvants (l'eau et un solvant organique par exemple) selon:



CHAPITRE II : GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX

Le partage est régi par la loi d'action de masse et cet équilibre est caractérisé par la constante d'équilibre thermodynamique K:

$$K = \frac{\alpha_{\overline{M}}}{\alpha_M} \quad (\text{II.5})$$

Avec α_M et $\alpha_{\overline{M}}$, respectivement les activités de M dans les phases aqueuse et organique. On définit les activités dans l'échelle des molarités.

L'expression de l'activité de M devient alors:

$$\alpha_M = \frac{[M] \gamma_M}{C_o} \quad (\text{II.6})$$

Avec

γ_M : Coefficient d'activité de M.

[M] : concentration molaire de M.

C_o : concentration de référence, qui par convention est égale à 1 mol.L⁻¹.

L'expression (1) devient alors:

$$K = \frac{[\overline{M}] \gamma_{\overline{M}}}{[M] \gamma_M} \quad (\text{II.7})$$

Trois cas peuvent se présenter:

1) Les solutions sont très diluées -concentrations très inférieures à 1 mol.l⁻¹, on peut alors supposer que les activités sont égales aux concentrations. En effet, les coefficients d'activité tendent alors vers la valeur 1. La constante d'équilibre s'écrit:

$$K = \frac{[\overline{M}]}{[M]} \quad (\text{II.8})$$

2) La force ionique de la solution ne varie pas ou peu, les coefficients d'activité sont alors considérés comme constants. L'expression de la constante d'équilibre devient:

$$K = \frac{[\bar{M}]}{[M]} \cdot cte \quad (\text{II.9})$$

On définit dans ce cas une constante apparente K' (sans unité) qui s'écrit:

$$K' = \frac{[\bar{M}]}{[M]} \quad (\text{II.10})$$

3) La force ionique ne peut pas être considérée comme constante, auquel cas, les coefficients d'activité doivent être déterminés, soit à l'aide de tables, soit expérimentalement. Dans ce cas, la constante d'équilibre s'exprime suivant l'expression (2).

Pour caractériser un équilibre de partage et évaluer le degré d'extraction on utilise le coefficient de distribution D , qui ne tient compte que de la concentration globale de l'élément M dans chaque phase.

Si l'espèce métallique M n'est pas sous la même forme chimique dans les deux phases, un nouveau paramètre D est alors défini comme étant le coefficient de distribution, son expression est la suivante:

$$D = \frac{[\bar{M}]}{[M]} \quad (\text{II.11})$$

$[\bar{M}]$: Concentration totale de l'espèce dans la phase organique.

$[M]$: Concentration totale de l'espèce dans la phase aqueuse.

Une extraction dite faible, est un équilibre thermodynamique pour lequel le coefficient de distribution est inférieur à 1 ($D < 1$). Une forte extraction correspond, quant à elle, à un fort coefficient de distribution ($D \gg 1$) [74].

II.1.3.2. Efficacité d'une extraction

L'extraction liquide-liquide peut être exprimée par son efficacité ou le taux du métal extrait :

$$E\% = 100 \frac{C_{org} V_{org}}{C_{org} V_{org} + CV} = 100 \frac{D}{D + V/V_{org}} \quad (II.12)$$

Quand les volumes des deux phases sont égaux ($V=V_{org}$):

$$E\% = 100 \frac{D}{D+1} \quad (II.13)$$

Deux types de facteurs influencent sur le pourcentage d'extraction:

- Facteur chimique: modifiant les équilibres de distribution, donc modifiant les valeurs des coefficients de distribution D .
- Facteur physique: le rapport $\frac{V}{V_{org}}$ des volumes des deux phases mises en contact [75].

II.1.3.3. Facteur de séparation (α_{MN})

Le coefficient de sélectivité ou le facteur de séparation (α_{MN}) de deux espèces métalliques M et N est défini comme étant le rapport de leurs coefficients de distribution D_M et D_N établis dans les mêmes conditions.

$$\alpha_{MN} = \frac{D_M}{D_N} \quad (II.14)$$

D_M : coefficient de distribution de l'espèce M.

D_N : coefficient de distribution de l'espèce N.

On obtiendra une séparation d'autant plus efficace que la valeur de α_{MN} est différente de l'unité, c'est à dire, l'un des coefficients de distribution est très faible et l'autre relativement important [76].

II.1.4. Choix du solvant :

La plupart des solvants organiques non miscibles à l'eau utilisés en extraction liquide-liquide ont un constant diélectrique (ϵ) faible ($\epsilon < 15$). Dans ces solvants la dissociation ionique est peu prononcée et les espèces stables sont surtout les molécules neutres et les agrégats d'ions (paires d'ions par exemple). De nombreuses classifications rigoureuses des systèmes ont été proposées [77].

I.1.4.1. Sélectivité:

La sélectivité est la capacité d'un solvant à dissoudre une matière bien déterminée en présence d'autres substances. Il est primordial que ce paramètre soit pris en considération car plus la sélectivité est grande, mieux est la séparation.

I.1.4.2. Capacité :

La capacité ou la solvabilité indique le pouvoir d'un solvant à dissoudre une quantité raisonnable de la matière à séparer tout en maintenant une bonne sélectivité. Elle peut s'exprimer par la mesure du coefficient de distribution des aromatiques entre la phase des hydrocarbures et celle des solvants.

I.1.4.3. Facilité de récupération :

Puisque de grandes quantités de solvant sont utilisées dans un processus d'extraction, la température du solvant du raffinage et la solution extraite doit être facile à faire.

I.1.4.4. Densité :

Pour mettre en place avec succès un processus d'extraction, cela dépend de la différence de densité entre les phases d'extraction. La différence de densité montre un dépôt rapide et par conséquent un grand dépôt dans l'extracteur.

I.1.4.5. Viscosité :

Les liquides ayant une faible viscosité sont plus faciles à manipuler que les liquides visqueux qui cependant ne sont pas difficiles à mélanger mais présentent souvent des problèmes de fluidité.

I.1.4.6. Coût :

Une large gamme de solvant est utilisée dans les opérations d'extraction tout particulièrement dans l'industrie. Evidemment, le coût du solvant doit être bas pour rentabiliser l'investissement utilisé. Les pertes de solvant causées par les fuites dans les équipements entraînent une grande décomposition imprévue et une récupération déficiente du solvant des produits.

Ces pertes peuvent être appréciables et l'utilisation d'un solvant cher rend le processus d'extraction non faisable [78].

II.1.5. Effet de la force ionique

Il est connu dans la littérature que la concentration des anions constituant le milieu aqueux exerce un effet important sur l'extraction des ions métalliques. Comme cette concentration est liée à la force ionique du milieu aqueux la relation ci-dessous [67].

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (\text{II.15})$$

μ : étant la force ionique du milieu aqueux.

Z_i : est le nombre de charge de l'espèce i .

C_i : sa concentration molaire.

II.1.6. Classification des différents mécanismes d'extraction :

La formation des complexes métalliques électriquement neutres (et lipophiles) est nécessaire au transfert de phase. Elle peut être obtenue grâce à une interaction chimique entre l'ion métallique et la molécule organique extractante. Les auteurs différencient les extractants selon leurs propriétés chimiques.

Quatre systèmes d'extraction sont recensés [79].

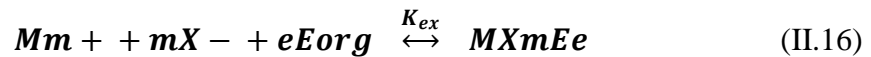
- Extraction par solvation.
- Extraction par échange de cations.
- Extraction par chélation.
- Extraction par échange d'anions.

II.1.6.1. Extraction par solvation

Les extractants les plus utilisés sont des composés neutres ayant plusieurs atomes donneurs d'électrons (O, N, S, P) susceptibles de former une liaison de coordination avec un acide de Lewis (proton ou cation métallique).

L'espèce extraite se trouve solvatée sous forme moléculaire électriquement neutre [63].

Si on note E le composé organique extractant, M^{m+} cation métallique à extraire et X^- l'anion qui lui est adjoint en phase aqueuse, l'équilibre de la réaction s'écrit comme suivant [80] :



Dont la constante d'extraction est:

$$K_{ex} = \frac{[MX_mE_e]_{org}}{[M^{m+}][X^-]^m[E_{org}]^e} \quad (II.17)$$

Le coefficient de distribution du métal s'écrit:

$$D_M = \frac{[MX_mE_e]_{org}}{[M^{m+}]} = K_{ex}[X^-]^m[E_{org}]^e \quad (II.18)$$

Donc :

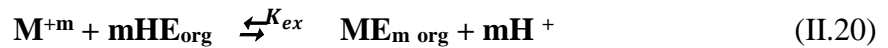
$$\log D_M = \log K_{ex} + m \log [X^-] + e \log [E_{org}]^e \quad (II.19)$$

L'utilisation expérimentale de cette relation permet de déterminer les coefficients stœchiométriques de l'équilibre, en faisant varier un seul paramètre. L'extraction sera d'autant plus forte que la concentration en extractant E est élevée. De même, charger la phase aqueuse en ions X^- , sous forme d'acide ou de sel non extractible, favorise l'extraction. Les extractants solvatants les plus usuels sont le TOPO et la TBP [58].

II.1.6.2. Extraction par échange de cations.

Cette extraction fait intervenir l'échange d'un ou de plusieurs protons entre l'extractant acide et un cation métallique présent dans la phase aqueuse. Elle concerne les ligands comportant une ou plusieurs fonctions acides carboxyliques lipophiles caractérisés par un groupement échangeur de proton ($-COOH$, $-SO_3H$, $-SH$, PO_3H_2 , ...). Tout ou une partie des protons de l'extractant $(HE)_m$ sont échangeables avec le cation métallique M^{m+} puisque l'électroneutralité du complexe formé est assurée par la déprotonation du ligand.

L'extraction peut être décrite par l'équilibre général suivant [81]:



De constant d'équilibre d'extraction:

$$K_{ex} = \frac{[ME_{m\ org}][H^+]^m}{[M^{+m}][X^-]^m [HE]_{org}^e} \quad (II.21)$$

Et le coefficient de distribution s'écrit :

$$D_M = \frac{[ME_{m\ org}]}{[M^{+m}]} \quad (II.22)$$

D'où la relation :

$$\log D_M = \log K_{ex} + m\ pH + m\ \log[HE]_{org} \quad (II.23)$$

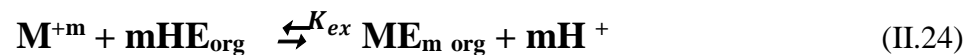
L'étude des courbes $\log D = f(\text{pH})$ et $\log D = f(\log[HE]_{org})$ nous renseigne sur le nombre de protons échangés, et par conséquent sur la nature du complexe extrait

II.1.6.3. Extraction par chélation

Dans ce cas, l'extractant possède un groupement fonctionnel acide proche d'un atome donneur de doublet électronique. La molécule d'extractant fonctionne à la fois comme échangeur de cation et comme solvatant.

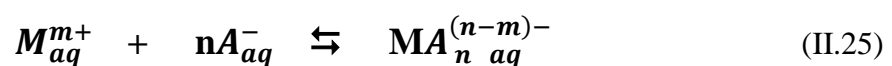
Dans un système d'extraction par chélation, l'extractant agit souvent à la fois comme un solvant et comme un échangeur de cation. Il est possible à un groupement fonctionnel acide faible (-OH ou -SH) se trouvant au voisinage d'un groupement donneur contenant les atomes d'oxygène ou d'azote susceptibles de se coordonner avec le métal. Celui-ci est alors extrait sous forme d'un chélate métallique [72].

En générale, si on est en présence d'un extractant acide ou chélat, on a le même équilibre [66].



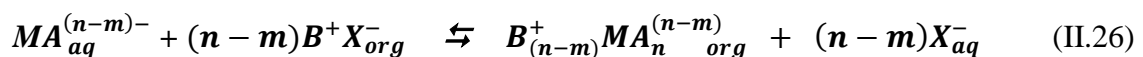
II.1.6.4. Extraction par échange d'anions

Dans certain milieux aqueux, les ions métalliques peuvent se présenter sous forme de complexes anioniques.



L'extraction d'anions métallates est associée à des cations organiques (ammonium, arsonium, phosphonium,...) accompagnés par un anion minéral X⁻.

L'équilibre d'extraction correspond dans un échange d'anions qui doit satisfaire à l'électroneutralité des phases :



Avec :

$$K_{ex} = \frac{[B_{(n-m)}^+ MA_n^{(n-m)-}]_{org} [X^-]_{aq}^{(n-m)}}{[MA_n^{(n-m)-}]_{aq} [B^+ X^-]_{org}^{(n-m)}} \quad (II.27)$$

D'où :

$$\log D = \log K_{ex} + (n - m) \log[B^+ X^-]_{org} - (n - m) \log[X^-]_{aq} \quad (II.28)$$

D'après cette relation, l'augmentation de la concentration du cation organique (B^+, X^-) et la réduction de la concentration de l'anion X^- en phase aqueuse améliore l'extraction [82].

II.1.7. Les grandes classes d'agents extractants :

Il existe plusieurs systèmes de classification des agents extractants dont le plus important se base sur leur mécanisme d'action dans l'extraction des métaux. Les extractants les plus connus peuvent être classés comme suit [83].

II.1.7.1. Les extractants acides :

- Les acides mono- et dialkylphosphoriques, tels que les acides mono- et di-(2-éthylhexyl) Phosphoriques et l'acide di (p-octylphényl) phosphorique.
- Les acides phosphoriques, comme par exemple l'acide mono (2-éthylhexyl) phosphorique.
- Les acides phosphoriques, comme l'acide di(2,4,4-triméthylpentyl)phosphinique et l'acide di (2-éthylhexyl) phosphinique.

II.1.7.2. Les extractants basiques:

Les amines primaires, secondaires et tertiaires et les sels d'ammonium quaternaires, tels que: la di(tridécyl)amine, la di(isotridécyl)amine, la tri(octyl)amine, la tri(isooctyl)amine et le chlorure de tri(octylméthyl)ammonium.

II.1.7.3. Les extractants par solvation:

- Les trialkylphosphates, comme le tri (n-butyl) phosphate.
- Les dialkylalkylphosphonates, tel que le di-n-butylbutylphosphonate.
- Les oxydes de tri-alkylphosphines comme exemple l'oxyde de tri-octyl phosphine.

II.1.7.4. Les extractants par chélation: Les oximes, les acylpyrazolones et les hydroxy bases de Schiff.

II.2. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

II.2.1. Aperçu sur le TBP

II.2.1.1 Généralité

Le TBP occupe une position unique parmi les extractants de métaux. Tous les grands procédés et la plupart des petits procédés de recyclage du combustible nucléaire usé l'emploient dans la séparation des produits de fission de l'uranium et du plutonium, aussi bien que dans la purification de ces derniers [84].

II.2.1.2. Propriétés physico-chimiques

Le TBP est un liquide incolore, d'aspect huileux, soluble dans l'alcool, l'éther, le toluène, sulfure de carbone, miscible avec la majorité des solvants organiques. Le pouvoir extractant du TBP est dû principalement au groupement phosphoryle. Le TBP est très peu miscible à l'eau et ne réagit pas avec l'acide nitrique concentré. Il se dégrade par chauffage sévère. D'autres propriétés physiques du TBP sont présentées dans le Tableau II.1 [85].

Tableau II.1 : Propriétés physiques du TBP [85].

Propriétés	Conditions	Valeurs
Pression de vapeurs (atm)	114°C	0.8
Température de fusion	-	- 80 °C
Densité	-	0.9982
Indice de réfraction de la raie D du sodium	20°C	1.42496
	25°C	1.42256
Tension de surface (dyne cm ⁻²)	20°C	27.55
	40°C	25.95
	60°C	24.44
Chaleur de vaporisation (Kcal/mol)	T _{ebb}	14.680
Chaleur de formation (Kcal/mol)	25°C	- 384.6
Chaleur de combustion à pression constante	30°C	- 7.959

La solubilité du TBP dans les solutions aqueuses est déterminée par la technique des traceurs. Dans les solutions aqueuses de HNO₃, H₂SO₄, NH₄NO₃, la solubilité dépend des concentrations [86]. La formule chimique brute du TBP est C₁₂H₂₄O₄P, semi-développée (C₄H₉O)₃PO et la forme développée est présentée dans la figure suivante :

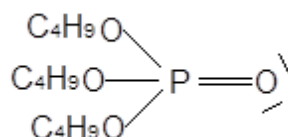


Figure II.1: Structure du TBP.

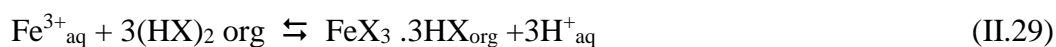
La double liaison entre le phosphore et le quatrième oxygène est très délocalisée et très déplacée vers l'oxygène qui manifeste un caractère plus électronégatif [87].

II.2.2. Rappels bibliographiques sur l'extraction des métaux

II.2.2.1. Extraction par extracteurs acides

a. Extracteurs acides organophosphorés:

Le comportement d'extraction par solvant du fer (III) à partir de solutions de chlorure en utilisant DEHPA dissous dans du kérosène a été étudiée par Biswas et Begum [88] et a rapporté les équilibres d'extraction comme suit:



Les études ultérieures de ces auteurs ont examiné quantitativement la cinétique de l'extraction et système d'extraction inverse de Fe (III) -HCl-DEHP A [89,90].

Demopoulos et al. [91] ont étudié l'extraction de l'ammonium (III) à partir des solutions d'acide sulfurique en utilisant de l'acide mono-2-éthylhexylphosphorique (MEHPA) en tant qu'agent d'extraction et ont proposé un procédé d'extraction par solvant pour l'élimination du fer des liqueurs de lixiviation au zinc. Des études ultérieures menées par Principe et Demopoulos [92] ont montré que le phosphate acide d'octylphényle est un agent d'extraction mixte composé d'acides phosphoriques mono et di-octylphényl phosphaté offre une meilleure sélectivité pour le fer sur le zinc.

Il est bien connu que l'extraction inverse du fer (III) de la phase organique chargée extraite avec DEHPA est difficile car une concentration élevée de HCl est requise. Pour surmonter cette difficulté, plusieurs chercheurs ont utilisé un mélange de système de kérosène DEHPA-TBP pour l'extraction du fer (III) et ont constaté que ce mélange est efficace dans l'extraction inverse du fer (III) et nécessite moins de concentration d'acide [93,94].

CHAPITRE II : GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX

Sahu et Das [93] ont étudié le comportement d'extraction et l'extraction inverse du fer (III) à partir de solutions concentrées de chlorure d'acide en utilisant un système de solvants mixtes consistant en DEHPA et TBP ou MIBK et ont constaté que le TBP était un meilleur agent synergique par rapport à MIBK et que l'extraction inverse du fer (III) augmente initialement, puis diminue avec une augmentation de l'acidité de la phase aqueuse. En outre, leurs résultats mettent en évidence que le extraction inverse du système de solvants organiques chargés par le fer (III) du DEHPA-MIBK était meilleur que celui du système DEHPA-TBP.

Jayachandran et Dhadke [95] ont étudié l'extraction du fer (III) à partir de solutions de sulfate diluées en utilisant l'ester mono-éthylhexylique d'acide 2-éthylhexylphosphonique (EHEHPA) et ont rapporté un mécanisme d'échange de cations pour le processus d'extraction. Les différences dans les conditions d'extraction et d'extraction inverse ont été utilisées pour établir une condition de séparation sélective pour le fer (III) à partir d'ions métalliques associés tels que le titane (IV), le cobalt (II), le chrome (VI), le zinc (II) et le cuivre (II).

L'extraction de fer (III) à partir de solutions de sulfate par mélange d'aminé tertiaire et d'ester mono-alkylène d'acide alkylphosphonique (EHEHPA) ou d'acide dialkyl phosphinique a été étudiée par Yu et Chen [96] et ont rapporté une synergie dans l'extraction de l'oxygène (III).

En outre, ces auteurs ont également signalé que l'extraction inverse du fer (III) avec l'acide sulfurique du système de solvants mixtes nécessite une concentration d'acide inférieure à celle requise avec l'acide phosphonique ou l'acide phosphinique.

Miralles et al. [97] ont étudié l'équilibre d'extraction du fer (III) dans les solutions de nitrate avec BTMPPA (Cyanex 272 = HR) dans Isopar-H en tant qu'agent d'extraction et ont rapporté les complexes extraits comme FeR_3 , $FeR_3 \cdot 3HR$ et $Fe(NO_3)_3 \cdot 3HR$. En outre, ces auteurs ont également étudié l'extraction du fer (III) à l'aide de BTMPPA à partir de différents milieux ioniques et ont signalé que l'efficacité de l'extraction varie dans l'ordre: nitrate > chlorate > sulfate, qui est l'ordre de complexation du fer (III) avec le anion dans la phase aqueuse. Le BTMPPA a été proposé comme agent d'extraction potentiel pour l'élimination du fer dans l'usine de traitement du cobalt au Queensland Nickel (QNI), en Australie [98].

CHAPITRE II : GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX

Le comportement d'extraction du fer (III) avec l'acide bis- (2-éthylhexyl) phosphinique (PIA-8) et l'acide bis- (2-éthylhexyl) phosphorique (DEHPA) a été étudié à partir de solutions de nitrate acide par Naik et Dhadke [99] et ont rapporté les complexes extraits comme $FeR_3 \cdot 3HR$ ($HR = PIA-8$ ou $DEHPA$). En outre, ces auteurs ont également signalé une meilleure sélectivité et une meilleure efficacité d'extraction inverse avec PIA-8 que DEHPA. Dans les études ultérieures, ces auteurs ont signalé une extraction quantitative du fer (III) dans la plage de pH 2 - 4,5 [100].

Sandhibigraha et al. [101] ont étudié l'extraction du fer (III) à partir de solutions de chlorure en utilisant DEHPA, EHEHPA, BTMPPA et leurs mélanges et ont signalé une amélioration synergique dans l'extraction du fer (III) en utilisant des mélanges binaires des agents d'extraction. Les résultats ont montré que la BTMPPA était une meilleure synergie par rapport à EHEHPA ou DEHPA. Des études ultérieures de ces auteurs ont examiné le comportement d'extraction inverse du fer (III) en utilisant H_2SO_4 et HeI à partir de DEHPA, EHEHPA et BTMPPA et a constaté qu'une concentration d'acide plus élevée est requise pour d'extraction inverse du fer (III) de la phase DEHPA chargée par rapport à EHEHPA ou BTMPPA [102]. Une meilleure efficacité de l'extraction inverse pour le fer (III) pourrait être atteinte en utilisant des concentrations d'acide plus faibles lorsqu'un système de solvants mixtes composé de 60% de DEHPA et 40% d'EHEHPA a été utilisé pour l'extraction

En 2014 L'extraction et la séparation de Cu (II) et de Fe (III) à partir de milieux HCl utilisant Cyanex 921 en kérosène ont été étudiées par Sanghamitra Pradhan et coll. Le effet du temps d'agitation, concentration d'acide de phase aqueuse, concentration de Fe (III) / Cu (II), concentration de Cyanex 921, température et le rapport de phase aqueuse à organique sur la séparation de Cu (II) et de Fe (III) a été étudié à l'aide de Cyanex 921 à 0,1 mol /l en kérosène. La séparation maximale a été obtenue à partir de 2 mol/L de HCl contenant 0,001 mol/l de Cu (II) et 0,005 mol/l de Fe (III) avec 0,1 mol/l de Cyanex 921 en kérosène. La séparation possible du cuivre et du fer a également été possible à partir de 5 mol/l de HCl en utilisant 0,02 mol/l de Cyanex 921 [103].

En 2013 I.M. Ahmed a étudié l'extraction de Fe (III) avec de l'acide bis (2,4,4-triméthylpentyl) phosphinique, communément appelé CYANEX 272, dans du kérosène à partir d'un milieu aqueux de sulfate. Il a constaté que l'extraction augmentait avec la concentration d'agent d'extraction et de Fe (III) alors qu'elle diminue avec la concentration d'ions hydrogène et de sulfate dans la phase aqueuse. La stœchiométrie des espèces métalliques extraites s'est avérée être $Fe (HSO_4)_2 \cdot 2(H_2A_2)$. La constante d'équilibre et les fonctions thermodynamiques de Fe (III) ont été calculées. Les études d'extraction inverse indiquent que H_2SO_4 de concentration (0,5-5 M) est efficace pour l'extraction inverse de Fe (III). La capacité expérimentale obtenue de CYANEX 272 s'est révélée être de 0,2 M de Fe (III) par extrait molaire après quatre étapes.

Les résultats de l'effet de la température indiquent que l'extraction de Fe (III) dans le système étudié est endothermique [104].

b. Acides carboxyliques:

Les acides mono carboxyliques tels que l'acide versatique 10 ont bien été étudié pour l'extraction du fer (III) à partir de solutions acides. Un avantage distinct des agents d'extraction d'acide carboxylique ont été leur acidité et leur stabilité thermique pour permettre élimination du fer (III) à des températures élevées par hydrolyse directe avec de l'eau ou diluée les acides dans les procédés de l'extraction inverse hydrolytiques et précipitations [105].

Monhemius et co-workers [106,107] a développé un strippage hydrolytique en précipitant le fer directement comme hématite en traitant la phase organique chargée contenant du Fe (III) avec de l'eau dans un autoclave à 423 - 473K. Konishi et al. [108,109] ont signalé les études détaillées sur l'hydrolyse des solutions de carboxylate de fer (III) pour la préparation de fer à haute pureté poudres d'oxyde.

Stefanokis et Monhemius [110] ont étudié l'extraction de le fer (III) à partir de solutions de nitrate en utilisant l'acide versatique 10 et a rapporté que l'acide versatique peut être utilisé comme agent d'extraction sélectif pour l'élimination du fer dans la production de la fonderie alumine grade. En outre, un modèle informatique à base de chimie a été développé pour

l'extraction de fer (III) à partir de solutions de nitrate d'aluminium utilisant de l'acide versatique et par rapport aux résultats expérimentaux [111].

Dans des études ultérieures, Monhemius et al. [112] ont montré que les oxydes de fer de qualité pigmentaire peuvent être préparés à partir de carboxylate de fer (III) solutions obtenues à partir de l'extraction et récupération du fer (III) à partir du processus de zinc solutions utilisant de l'acide versatique.

II.2.2.2.Extraction par extractants solvatants

Shibata et e-travailleurs [113] ont étudié l'extraction du titane et d'autres ions métalliques tels que Fe (III), Fe (II), Zn (II), Cu (II) et Co (II) à partir de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique des solutions utilisant une série d'oxydes de trialkylphosphine tels que Cyanex 921 (oxyde de trioctylphosphine), Cyanex 923 (un mélange de quatre oxydes de trialkylphosphine) et Cyanex 925 (oxyde de di- (2,4,4-triméthylpentyl) octylphosphine) et a rapporté que l'extraction de titane augmente avec l'augmentation de la concentration d'acide chlorhydrique atteignant 99 % à 9 mol/dm³ HCl avec extraction simultanée d'autres ions métalliques. D'autre part, il a été rapporté que l'extraction de titane à partir de solutions d'acide sulfurique est sélective sur de larges gammes de pH et l' eoextraction de Fe (III) et Fe (II) est inférieure à 20%, tandis que Zn (II), Cu (II) et Co (II) ne sont pas extraites. Dans les études ultérieures, ces auteurs ont développé un programme informatique pour la simulation du processus d'extraction multi-étages en contre-courant pour la récupération du titane à l'aide de Cyanex 923 comme agent d'extraction [114].

Sato et al. [115] ont étudié le comportement d'extraction du fer (III) à partir de solutions d'acide sulfurique, chlorhydrique et acide nitrique à l'aide de DEHPA en tant qu'agent d'extraction et ont constaté que le taux d'extraction de fer (III) à partir de solutions d'acide sulfurique était relativement lent par rapport à acide chlorhydrique ou solution d'acide nitrique.

En outre, ces auteurs ont également signalé que le mécanisme d'extraction passe d'un type d'échange de cations à des acidités inférieures à un type de solvation à des acidités plus élevées [116]. Yu et at. [117] ont étudié le comportement d'extraction du fer (III) à partir de solutions d'acide sulfurique en utilisant DEHPA et l'extraction inverse subséquent à l'aide

CHAPITRE II : GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX

d'acide sulfurique. Les résultats ont montré que le mécanisme d'extraction et d'efficacité d l'extraction inverse dépend de l'acidité initiale de la phase aqueuse. l'extraction inverse était plus facile lorsque les complexes hydroxyferriques étaient extraits à pH modéré.

Specker et Cremer [118] ont été les premiers à étudier l'extraction du fer (III) en utilisant de 1 à 5% de TBP dans le benzène à partir de solutions d'acide chlorhydrique et ont signalé les complexes extraits comme $\text{FeCl}_3 \cdot 3\text{TBP}$ à 4 mol / dm^3 HCl et $\text{HFeCl}_4 \cdot 2\text{TBP}$ au 6 - 9 mol/ dm^3 solutions HCl. Sahu et Das [119] ont étudié l'extraction du fer à partir de solutions concentrées de chlorure d'acide à 100g/ dm^3 Fe (III) en utilisant TBP et a constaté que l'extraction du fer (III) se déroule par le mécanisme:



En outre, ces auteurs ont également signalé que l'utilisation du système de mélange-solvant TBP-DEHPA a entraîné une amélioration synergique de l'extraction du fer (III). Reddy et Bhaskara Sarma [120] ont étudié l'extraction du fer (III) à des concentrations macroéconomiques en utilisant des mélanges de tributylphosphate et de méthylisobutylcétone et ont rapporté que le système de solvants mixtes pourrait fournir de meilleures caractéristiques de séparation de phase que lorsqu'ils étaient utilisés individuellement pour l'extraction du fer (III).

Thomhill et al. [121] ont décrit une méthode d'extraction par solvant pour la séparation du fer (III) à partir de solutions d'acide chlorhydrique contenant Fe, Co, Cu et Ni obtenues à partir de lixiviation au nickel mat avec 4% en volume de TBP comme agent d'extraction.

Les récupérations sélectives de titane (IV) et de fer (III) des liqueurs de lixiviation d'acide chlorhydrique synthétique du minerai d'ilmenite (1,8-11 mol/ dm^3 HCl) contenant 0,25-0,57 mol/ dm^3 de titane et 0,27-0,29 mol/ dm^3 ont été enquêté par Narita et al. [122] utilisant le TBP dans le benzène comme agent d'extraction. Ils ont découvert que la phase TBP a été extraite sur une large gamme de concentration d'acide chlorhydrique étudiée et que l'extraction a été considérablement accélérée par l'effet de salage du titane coexistant. D'autre part, le titane n'a pas été extrait à des concentrations d'acide chlorhydrique inférieures à 6 mol/ dm^3 . Cependant, on a observé que le titane a été extrait sous $\text{TiCl}_4 \cdot 3\text{TBP}$ à une plage de concentration d'ion

CHAPITRE II : GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX

chlorure supérieure à 7 mol/dm^3 . En outre, ces auteurs ont déclaré que le fer et le titane peuvent être séparés en contrôlant l'acidité de la phase aqueuse des eaux de lixiviation.

Procédé de récupération de l'acide chlorhydrique à partir de liqueurs de corniches à déchets par élimination du solvant, en utilisant un système de ligand mixte constitué de phosphate de tributyle et d'une amine tertiaire puisque le solvant d'extraction a été décrit par Watanabe et Nishimura [123]. Élimination du fer des liqueurs de procédé au nickel / cobalt au procédé de lixiviation Falconbridge Matte, la Norvège a été réalisée par extraction au solvant du fer (III) à l'aide de tributylphosphate comme agent d'extraction [124]. Le cuivre et le cobalt présents dans la liqueur de lixiviation au nickel sont éliminés par extraction à l'aide de triisooctyl amine dans les étapes suivantes. Le tributylphosphate a également été utilisé pour l'élimination du fer

Duyvestyn et à. [125] ont décrit un procédé d'extraction au solvant pour la production de pigment de dioxyde de titane à partir de solutions d'élongation d'acide chlorhydrique de l'ilmenite. Dans ce procédé, le lixiviat a été réduit et refroidi pour l'élimination partielle du fer en tant que cristaux de FeCl_2 . Le fer (III) et le titane (IV) ont ensuite été extraits à l'aide de Cyanex 923 (un mélange de leurs oxydes de trialkylphosphine) en tant qu'agent d'extraction suivie d'une seconde étape d'extraction du solvant pour récupérer le fer (III) en utilisant de la trioctyl amine (Alamine 336) comme solvant. Le raffinât contenant du titane (IV) a été hydrolysé par addition d'eau ou hydrolyse par pulvérisation dans le TiO_2 de qualité pigmentaire. Le chlorure de fer a ensuite été transformé en oxyde de fer et l'acide chlorhydrique régénéré a été recyclé dans l'étape de lixiviation.

Man-Seung Lee et coll [126] ont mené des expériences d'extraction au solvant de FeCl_3 dans une solution de HCl avec Alamine336 en tant qu'agent d'extraction. Réaction d'extraction de solvant dépendait du rapport de la concentration initiale d'Alamine336 à FeCl_3 . Lorsque la concentration d'Alamine336 était supérieure à celle de FeCl_3 , l'agent d'extraction réagit comme un dimère. Lorsque le rapport de concentration initial de Alamine336 à FeCl_3 était inférieur à trois, le chlorure ferrique a été extrait par extracteur monomère. Les constantes d'équilibre de l'extraction par solvant ont été déterminées en appliquant des équilibres ioniques aux données expérimentales.

CHAPITRE II : GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX

Le comportement d'extraction du fer (III) à partir de solutions de perchlorate US Mg d'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) a été étudié par Matsuyama et al. [127] et les espèces extraites ont été identifiées comme $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot (\text{TOPO})_4$. En outre, ces auteurs ont étudié la cinétique du processus d'extraction et ont constaté que l'ajout d'ion chlorure au système améliore le taux d'extraction en raison de la formation de FeCl^{2+} . Sekine et al. [128] ont également souligné que dans le système HClO_4 -TOPO, le fer (III) est extrait comme espèce hydrolysée FeOH^{2+} et le taux d'extraction est accéléré en présence d'anions comme le chlorure, le bromure et le nitrate.

Biswas et al. [129] ont décrit un procédé d'extraction de solvant en deux étapes pour la récupération du fer (III) et du titane (IV) à partir des solutions de lixiviation à l'acide fluorhydrique du minerai d'ilménite. Le fer et le titane dans la solution de lixiviation au fluor ont été précipités, oxydés et dissous dans de l'acide chlorhydrique suivis d'une extraction en deux étapes du fer (III) à l'aide de MIBK. Par la suite, le titane (IV) a été extrait à l'aide de DEHPA à pH-0 et récupéré à partir de la phase organique chargée en utilisant du carbonate de sodium comme strippant.

Un procédé d'extraction par solvant a été décrit pour l'extraction du fer à partir de liqueurs d'élimination de l'ilménite par Yamamura et e-workers [130]. La liqueur de lixiviation est oxydée et soumise à trois étapes d'extraction de fer à l'aide de méthylisobutylcétone (MIBK) dans le benzène en tant que l'extractant. Le fer a ensuite été récupéré de la phase organique en décapant avec de l'eau en quatre étapes.

Le brevet US.5.489.423 de Mikami et Iyatomi [131] décrit un autre procédé pour la récupération de l'acide provenant des liqueurs de sulfate de déchets de l'industrie de la transformation de l'homme. L'acide résiduel est oxydé avec du chlore pour transformer le fer ferreux en fer ferrique, puis l'extraction du fer (III) à l'aide de MIBK en tant qu'agent d'extraction.

Le titane a ensuite été extrait dans la deuxième étape de l'extraction du solvant en utilisant DEHPA comme agent d'extraction. Des oxydes métalliques ont été préparés à partir des liqueurs de bande par calcination et l'acide a été récupéré à partir du raffinat. Matsumoto et Hayashi [132] ont également signalé un processus de récupération de l'acide sulfurique à

partir de liqueurs de sulfate de déchets de l'industrie du dioxyde de titane par oxydation électrolytique de la liqueur résiduelle suivie de l'extraction au solvant et de la séparation du fer (III) à l'aide de la thenoyltrifluoracétone (HTTA) dans le benzène en tant qu'agent d'extraction.

El Dessouky S.I. et coll. ont étudié l'extraction de Zn (II), Fe (II), Fe (III) et Cd (II) avec le phosphate de tributyle (TBP) et l'oxyde de trioctyle de phosphine (de Cyanex 921) dilué dans le kérosène à partir du milieu de chlorure. Les différents paramètres influant sur l'extraction des ions métalliques étudiés tels que l'acide chlorhydrique, l'ion hydrogène, l'agent d'extraction, la concentration d'ions métalliques et la température ont été effectuées. La stoechiométrie des espèces métalliques extraites par TBP et Cyanex 921 ont été jugés. L'extraction de l'espèce métallique extraite par l'acide nitrique, l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique et de l'eau distillée ont été effectuées [133].

En 2002, l'extraction du zinc (II), le fer (III) et de fer (II) avec du TBP et ses mélanges binaires avec DEHPA et Cyanex 302 à partir de solutions d'acide chlorhydrique a été étudiée par M. Bartkowska et coll. [134], ils ont constatés que la capacité d'extraction de zinc (II) complexes chlorés de solutions d'acide chlorhydrique a diminué dans l'ordre: TBP > TBP: HL = 3: 1 vol / vol > TBP: HL = 1: 1 vol / vol. Fer (III) a été fortement extrait par le TBP et ses mélanges binaires avec DEHPA et Cyanex 302, et l'extraction est tombé dans l'ordre: mélanges binaires avec DEHPA ou Cyanex 302 > PAD > DEHPA >> Cyanex 302. Fer (II) n'a pas été extrait par les agents d'extraction en considération. Zinc (II) n'a pas pu être extrait de manière sélective en présence de fer (III). Contrairement, le fer (III) pourrait être extrait de manière sélective, en particulier avec les binaires 1: 1 vol / vol mélanges de TBP avec DEHPA ou Cyanex 302.

Les équilibres d'extraction de solvant de FeCl₃ avec TPB à partir de solutions de chlorure ont été analysés par Man-Seung Lee et coll [135], en considérant les équilibres chimiques, l'extraction équations de réaction, de bilan de masse et de charge. Les coefficients d'activité des solutés en phase aqueuse ont été calculés par l'équation de Bromley alors que le comportement idéal a été assumé pour les espèces en phase organique. La réaction d'extraction de FeCl₃ avec TBP dans la gamme expérimentale de cette étude était déterminée à partir de la dépendance du coefficient de distribution du fer sur la concentration des ions

chlorure. En appliquant des équilibres ioniques aux résultats des expériences d'extraction au solvant, la constante d'équilibre de la réaction d'extraction a été estimée à $4.5 \cdot 10^2$.

Sato a été étudiée l'extraction du fer (III) à partir de solutions d'acide chlorhydrique à l'aide de phosphate de tributyle (TBP) dans le benzène dans différentes conditions. Les extraits organiques ont été examinés par des spectroscopies d'absorption infrarouge et ultraviolet. Il a constaté qu'en augmentant la concentration de la solution aqueuse d'acide chlorhydrique, le coefficient de distribution augmentait fortement au-dessus de HCl de 2-3 mol/dm³. Par conséquent, l'équation d'équilibre suivante est proposée pour l'extraction du fer (III) à partir des solutions d'acide chlorhydrique par TBP [136]:



II.2.2.3. Extraction par échangeurs d'anions

Les amines ou les sels d'amines ont été étudiés par plusieurs chercheurs pour l'extraction du fer (III) à partir de solutions acides. Alguacil et Amer [137] ont étudié l'extraction du fer (III) à partir de solutions aqueuses de sulfate à l'aide d'une aminé primaire, Primene 81R et a constaté que l'extraction a eu lieu par une réaction de formation d'adduits entre le sulfate de Primene 81R et les espèces $(\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4)_2$ dans la phase aqueuse. Sur la base de données expérimentales et d'études spectrales, une structure dimère a été suggérée pour le complexe extrait, $3 (\text{RNH}_3)_2\text{SO}_4 \cdot (\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4)_2$. Des études ultérieures réalisées par ces auteurs ont montré que le toluène ou le benzène est le diluant le plus approprié pour le système Primene 81R [138].

Chen et al. [139] ont étudié l'extraction du fer (III) à partir de solutions de sulfate en utilisant des systèmes de solvants mixtes et ont constaté que les mélanges d'amines primaires et d'oxydes de TBP / DEHP A / MEHPA / trialkylphosphine en tant que systèmes d'extraction permettent une extraction inverse facile du fer (III) avec de l'acide sulfurique. En outre, ces auteurs ont montré qu'un mélange d'aminé primaire et de TBP utilisé sous la forme de l'agent d'extraction, donnait une meilleure séparation pour le fer de l'aluminium présent dans les liqueurs de lixiviation à l'acide sulfurique de la bauxite. Une étude de Mahi et al. [140] a montré que Alamine 336 est un agent d'extraction sélectif pour l'élimination du fer des liqueurs de chlorure de procédé à l'alumine.

CHAPITRE II : GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX

Un processus pour l'élimination du fer des liqueurs de sulfate de processus de zinc par extraction au solvant à l'aide d'une amine primaire, Primene JMT en tant qu'agent d'extraction a été décrit par Juan et Perales [141]. Le fer a été récupéré de la phase organique par l'extraction inverse par précipitation en utilisant du sulfate d'ammonium. Wu et Yu [142] ont signalé que les amines tertiaires peuvent être utilisées comme agents d'extraction pour la récupération et l'élimination du fer (III) des solutions de sulfate de zinc. Kerney [143] a étudié l'extraction et l'extraction inverse de fer (III) de la liqueur de lixiviation du zinc à l'aide d'un mélange de Primene JMT et EHEHPA comme agent d'extraction et a trouvé une meilleure efficacité d'extraction et d'extraction inverse

En 2011 L'extraction au solvant du fer (III) de la liqueur de lixiviation au HCl des résidus de minerai de fer de faible teneur a été étudiée avec Aliquat 336 par R.K. Mishra, et coll [5], une amine quaternaire en kérosène. Le p-Nonylphénol a été utilisé comme modificateur de la troisième phase. L'effet de différents paramètres tels que le temps d'équilibrage, la concentration de HCl, la concentration de H^+ , la concentration de Cl^- et la concentration de l'agent d'extraction sur l'extraction du fer a été étudiée. L'effet de différents diluants tels que le xylène, le benzène, le toluène, l'éther diphenylique, l'éther diéthylique, le cyclohexane, l'hexanol, le cyclohexanol et le butanol lors de l'extraction de fer a été étudié. L'effet de divers sels tels que NaCl, $NaNO_3$, Na_2SO_4 , $NaOOCCH_3$ et $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ dans la solution d'alimentation dans les concentrations de 0,5 à 2,5 M sur l'extraction du fer était étudié. Ils ont observés que l'extraction du fer a augmenté de 51,82 à 97,52% et de 5,81 à 97,19% avec augmentation des concentrations d'HCl et d'agent d'extraction de 1,67 à 9,7 M et de 0,025 à 0,4 M, respectivement.

La courbe de McCabe-Thiele pour L'extraction de fer avec 0,2 M Aliquat 336 illustre 2 étapes au rapport de phase 1: 1 et l'organe chargé contient 0,338 M (18,8496 kg/m³) de fer indiquant une extraction de 98,57%. L'extraction inverse du fer à partir du chargement organique effectuée avec de l'eau distillée a montré une extraction inverse quantitative en 3 étapes au rapport O: A de 2: 1.

Introduction :

Dans ce travail il faut suivre des étapes bien déterminées afin d'étudier la lixiviation chimique sur le minerai de la mine de l'Ouenza, on a commencé premièrement par l'échantillonnage en suit la caractérisation du minerai, après la préparation pour la lixiviation et en fin l'application du technique de lixiviation.

III.1. PRESENTATION DE LA ZONE D'ETUDES :

III.1.1. Situation géographique :

La Daïra de l'Ouenza se trouve à 90km au nord du chef lieu de la Wilaya de Tébessa (Figure III.1). Elle est située à 120 kilomètres au Sud-sud-est d'Annaba. Elle est aussi limitée à l'est par la frontière Algéro-tunisienne et au nord par la wilaya de Souk-Ahras, et est limitée par deux oueds appelés respectivement « Oued Mellegue » et « Oued Kseub ». Elle est reliée à Annaba par la route nationale N°82B et une voie ferroviaire par laquelle est acheminée toute la production de l'unité de l'Ouenza vers l'installation portière ou elle serait expédiée vers le complexe sidérurgique d'El-Hadjar [144].



Figure III.1. Situation géographique de La Daïra de l'Ouenza (Google Earth, 2017).

III.1.2. Historique de la mine :

Le Gisement de fer de l'Ouenza entre dans l'histoire vers la fin du 19^{ème} Siècle avec l'exploitation du Cuivre au niveau des Quartiers Douamis et Hallatif, comme l'atteste les vestiges encore existants sous formes de puits et de galeries. En effet, c'est vers 1875 que l'ingénieur des mines « J. Tissot » signale l'importance des affleurements du minerai de fer.

Le premier permis de recherche du fer du djebel Ouenza a été octroyé en 1878. Il s'en est suivi l'obtention par le prospecteur « F.R. Pascal » d'une concession minière en 1901. Ce n'est qu'aux environs de 1913 que la Société de l'Ouenza fut créée. Elle a débuté l'exploitation de la mine au début des années vingt (1921). Le début de la modernisation de la mine remonte à 1939 avec l'électrification de la voie ferré [144]. L'après indépendance a connu une mutation très importante, plusieurs évènements se succèdent :

- La fin de la seconde guerre mondiale, l'exploitation s'est intensifiée considérablement avec l'introduction de la grosse mécanisation et surtout en raison de la forte demande des sidérurgistes européens en vertu de ses qualités exceptionnelles.
- La nationalisation des mines en 1966 avec le départ massif des cadres européens n'avait en aucun cas ravis la place traditionnelle du minerai de l'Ouenza sur le marché international de même qu'elle n'a pas empêché la mine de Constantine sa mission de production grâce a la volonté de ses travailleurs qui ont su relever le défi.
- En 1970 achèvement de (SKIP) et création de la SONAREM (société nationale de la recherche et de l'exploitation minière) qui fait les recherches, la gestion et l'exploitation de toutes les mines en Algérie.
- En 1983, c'était la restructuration de la SONAREM et la création de l'entreprise de recherche ; Par contre l'évènement le plus important d'eux est celui du partenariat avec le Groupe LNG « ISPAT » en 2001, devenu « ArcelorMittal » en 2006 [145].

III.1.3. Minéralisation:

Le minerai est constitué essentiellement d'hématite qui résulte de l'oxydation des amas de sidérose. Le carbonate provient lui-même de la métsomatose des calcaires récifaux de l'aptien. Les oxydes de fer sont le résultat de la dégradation de l'hématite, une série intermédiaire entre le minerai primaire et secondaire constitue une part importante dans les réserves de la mine [146] .

Outre le minerai de fer, il faut signaler une très faible présence de minéralisation polymétallique à Plomb et Cuivre, le long de la faille du PIC. Notons enfin que le patrimoine de la région de l'Ouenza est très riche et varié :

- Gypse sous forme saccharoïde et en fer de lance ;
- Barytine massive et en feuillet ;
- Quartz d'une pureté exceptionnelle avec des cristaux d'une rare régularité ;
- Pyrite ;
- Fluorine violacée et en cristaux blancs ;
- Calcite, Aragonite sous diverses formes, particulièrement en stalactite et stalagmites ;
- Malachite, Azurite et Tétrahédrite ;
- Kaolinite et Talc.

Le gisement est divisé en sept (07) gîtes (quartiers) principaux dont Chagoura Sud-PIC, Chagoura Nord, Sainte Barbe (Ilot), Conglomérat, Hallatif, Douamis et Zerga (Figure III.2).



Figure III.2. Situation géographique de la mine de l'Ouenza.

Tableau III.1: Etat des réserves géologiques au 31 décembre 2014 [147] :

Quartiers	Quantité (t)	Fer %
CH-PIC-SUD	19860006	49,9
CH-NORD	20698780	48,9
ST-BARBE	12871168	47,8
CONGLOMERAT	6011290	47,4
HALATIF	4931028	51
DOUAMIS	11327458	53
ZERGA	3196457	42,7
TOTAL	78896187	49,3

III.1.4. Importance de la Mine :

Le gisement de fer de l'Ouenza constitue la principale source d'approvisionnement en minerai de fer de la sidérurgie nationale. Les trois quarts de la consommation du complexe sidérurgique d'El Hadjar, au temps du groupe SIDER, viennent de la Mine de l'Ouenza, cela en faisant abstraction de la production de la Mine de Boukhadra, qui vient en second lieu.

Donc il tient un rôle très important dans l'économie algérienne, de part sa contribution au développement de l'industrie lourde dans le pays et spécialement dans la Wilaya en ce qui concerne l'emploi

III.2. PARTIE EXPERIMENTALE:

Ces essais de la lixiviation représentent la majeure partie du travail expérimental effectué dans le cadre de cette étude. Il on eu pour but de mesurer l'influence des principaux paramètres intervenant dans l'attaque acide de minerai.

III.2.1. Matériels et réactifs :**III. 2.1.1. Matériels utilisés :**

- Une étuve.
- Balance analytique de précision à calibrage interne EB100S.
- Un agitateur mécanique

- Une plaque chauffante d'agitation équipée d'un thermocouple de type mod. M3-D ELETTRONICA, a été utilisée pour la réalisation des expériences nécessitant la variation de la température.
- Broyeur pulvérisateur.
- Tamiseur
- Spectromètre d'absorption atomique à flamme de type de Shimadzu AA- 6200.
- la spectroscopie infrarouge IR a été réalisé par une spectroscopie de type FTIR-8400S.
- la spectrométrie de fluorescence X (XRF) a été réalisée par une spectroscopie de type : Cubix XRF.
- L'analyse par diffraction des rayons X a été réalise avec un appareil de marque FR591 Bruker AXS X-ray.
- Les observations en microscopie électronique à balayage ont été réalisées à l'aide d'un microscope de marque JEOL JSM-700F.

III.2.1.2. Réactifs et étalons :

- L'agent lixiviant qu'on a choisi pour les essais c'est l'acide chlorhydrique (HCl) de 37% de densité de 1,19, il est préparé à des différentes concentrations selon le besoin de travail.
- L'eau utilisée pour la préparation des réactifs et des solutions étalons est de l'eau bidistillée.
- Pour le dosage du fer par la Spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme, on a utilisé le FeCl_3 pour préparer les étalons.

Les solutions préparées sont conservées indéfiniment à la température ambiante. Elles doivent cependant être refaites si un changement de couleur est noté ou s'il y a formation de précipité.

III.2.2. L'échantillonnage :

Pour ce travail de recherche l'échantillon de minerai de fer utilisé a été obtenu à partir de la mine d'El Ouenza quartier de Chagora Sud. Des échantillons d'environ (01 à 05 kg) sont prélevés, ces prélèvements ne sont effectués que sur le corps minéralisé suivant une distance de 50m entre deux prélèvements.

Les lots d'échantillons sont étiquetés et stockés dans des sacs en plastiques doublés puis envoyés vers le laboratoire pour leur préparation ainsi une détermination préalable de la teneur moyenne en éléments majeurs (fer).

Aucun agent de conservation n'est ajouté. Conserver à environ 15 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder six mois.

III.2.3. Composition chimique du minerai:

III.2.3.1. Analyse du minerai de fer par la spectroscopie infrarouge IR :

L'analyse du minerai de fer par la spectroscopie infrarouge IR a été réalisée au niveau de laboratoire du chimie de l'université de Biskra. Le spectre IR de minerai du fer est représenté sur la figure III.3. L'échantillon a présenté un pic d'absorption intense à $546,78\text{ cm}^{-1}$ qui pourrait être dû aux vibrations d'étirement Fe-O dans Fe_2O_3 [148].

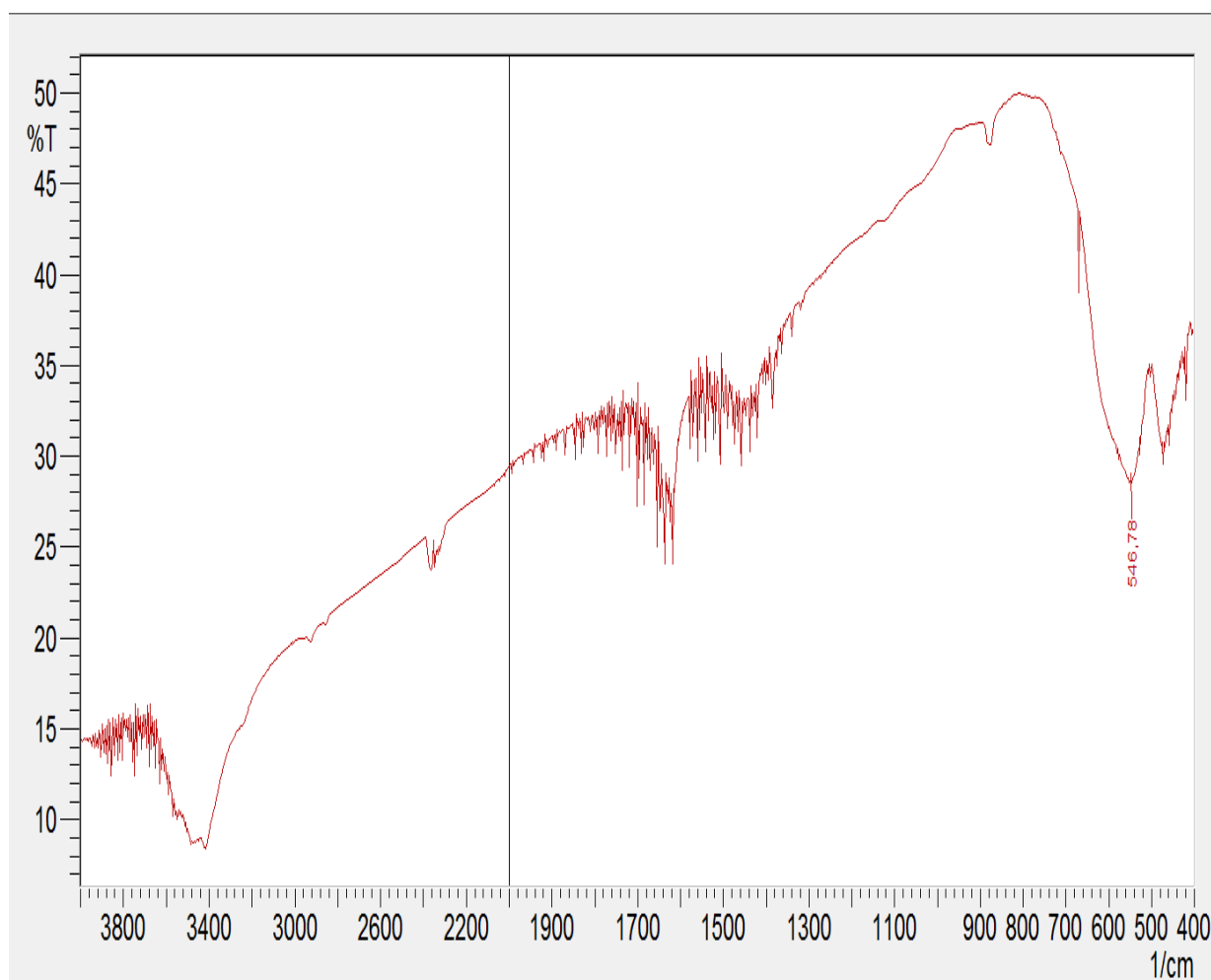


Figure III.3 : Analyse par la spectroscopie IR d'un échantillon du minerai de l'Ouenza.

III.2.3.2. Caractérisation de minerai du fer par la microscopie électronique à balayage (MEB) :

A partir de la microscopie électronique à balayage on observe les caractères surfaciques de minerai du fer. Les observations de la surface de la roche par la MEB représenté sur la figure III.4 confirment la présence de quelques éléments de la composition du minerai tel que le fer, carbone et le calcium.

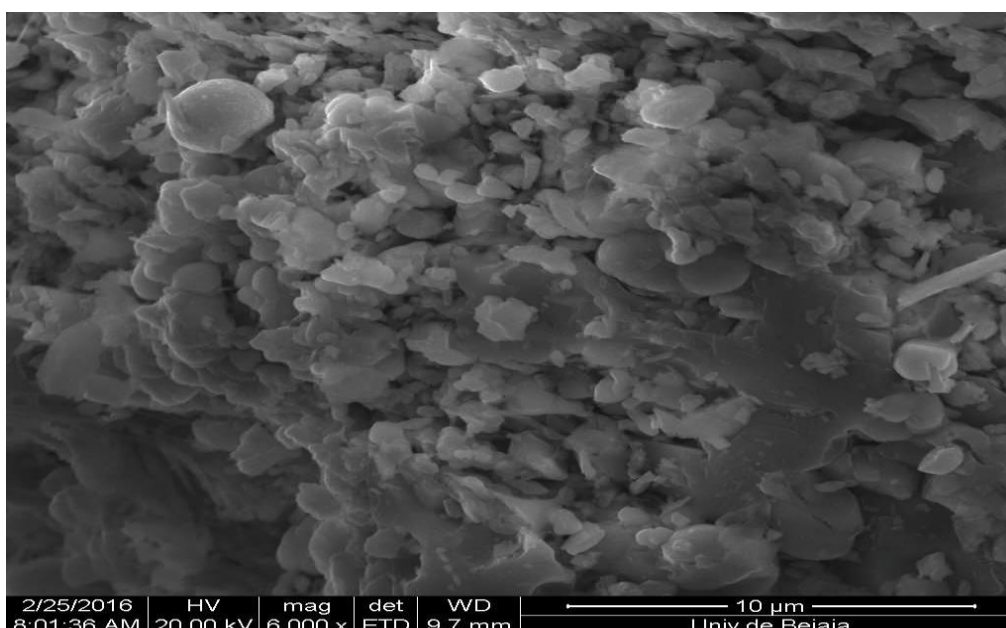


Figure III.4 : Microphotographie prise par MEB d'un échantillon du minerai de l'Ouenza.

III.2.3.3. Analyse élémentaire du minerai de fer par la diffraction des rayons X (XRD) :

Le minerai de fer a été analysé par la diffraction des rayons X (XRD) au niveau de l'université de Béjaïa (Figure III.5). Les résultats de l'analyse élémentaire sont présentés comme suivant dans le Tableau III.2 :

Tableau III.2: Analyse élémentaire du minerai de fer par la diffraction des rayons X (XRD).

Élément	Fe	C	O	Mg	Ca	Ti	Mn	Cu
Wt %	71.56%	13.41%	08.42%	01.01%	02.40%	0.12%	02.64%	0.43%

D'après le Tableau III.2 on remarque que le pourcentage massique du fer total dans le minerai est égal à 71,56%.

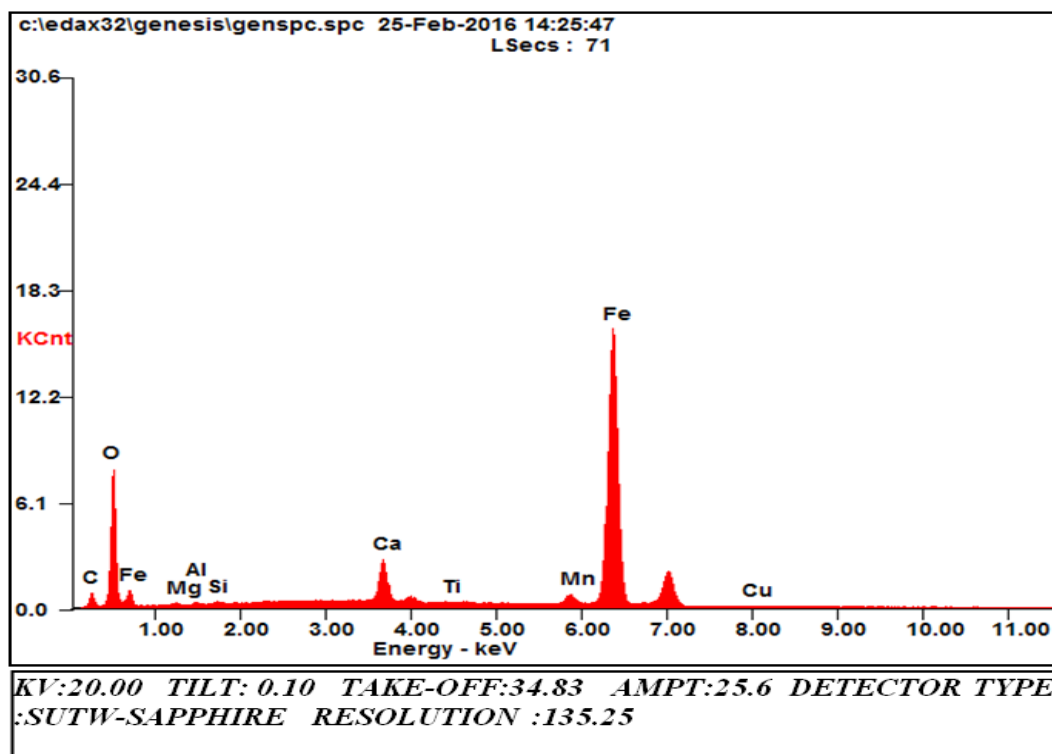


Figure III.5 : Analyse élémentaire du minerai de fer par la diffraction des rayons X (XRD).

III.2.3.4. Analyse élémentaire du minerai de fer par la spectrométrie de fluorescence X (XRF) :

Afin de conformé les résultats précédents, Le minerai de fer a été analysé par une spectrométrie de fluorescence X (XRF). L'analyse a été réalisée au sein du laboratoire de l'usine de fabrication de ciment SCIMAT de Ain Touta (Batna). Les résultats de l'analyse élémentaire sont présentés comme suivant dans le Tableau III.3 :

Tableau III.3: Analyse élémentaire du minerai de fer par la spectrométrie de fluorescence X.

Elément	Fe	Ca	Mg	Al	K	Si	S	Cl
Wt %	76.19 %	10.18%	3.86%	0.17%	0.05%	1.29%	0.03%	0.002%

D'après le Tableau III.3 on remarque que le pourcentage massique du fer total dans le même minerai est égal à 76.19%. Les deux techniques sont donc en accord avec l'autre, mais diffère de 4.44%. La teneur en oxygène calculée par différence est de 08%. La présence de Fe_2O_3 implique que le minerai est de type d'hématite.

III.2.4. Mode opératoire :

III.2.4.1. Préparation de minerai pour la lixiviation:

Avant de procéder à la lixiviation de minerai les échantillons doivent être sécher dans l'étuve à $100^{\circ}C$ pendant 24 heures pour faire partir l'humidité., broyer et homogénéisé dans le but d'avoir une composition chimique uniforme et tamiser afin d'obtenir les différentes fractions de tailles de particule suivantes : 0.063 mm, 0.12 mm, 0.25 mm et 0.5 mm.

III.2.4.2. Procédure de lixiviation:

Les échantillons du minerai de fer pulvérisé sont mis en contact avec l'agent lixiviant HCl à différentes concentrations. Pour chaque essai 1g d'une granulométrie échantillon tamisé a été pesé, puis mettre la dans une fiole conique de 250 ml contenant 100 ml de HCl d'une concentration fixe. Le mélange réactionnel a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique et chauffé à une température bien précisée pendant différents temps de contact: 5, 10, 20, 30, 60 et 120 min respectivement. La température du milieu était réglée par le chauffage à l'aide d'une plaque électrique thermostatée et mesurée régulièrement avec une sonde. Durant l'essai le bécher a été recouvert par une couverture en verre pour minimiser toutes pertes due à l'évaporation de solution.

Après la lixiviation, laisser décanter le solide pour faciliter la filtration. La solution a été refroidie et filtrée à l'aide d'un papier filtre ayant une porosité de $0,45 \mu m$ et Buchner dans un flacon standard de 160 ml (Figure III.9). Si les analyses ne sont pas faites durant la journée, les échantillons sont préservés par l'ajout de quelques gouttes de l'acide nitrique.

III.2.4.3. Méthodes d'analyse quantitative :

Le dosage de fer dans les solutions obtenues a été fait à l'aide d'une spectrométrie d'absorption atomique à flamme après la dilution 10 fois des échantillons avec de l'eau bidistillée à une longueur d'onde $\lambda = 248.33 nm$, $\lambda = 302.06 nm$ et $\lambda = 305.91 nm$ selon la gamme de la concentration du fer a mesuré.

III.3. RESULTATS ET DISCUSSION :

Les conditions opératoires de l'essai de lixiviation auront une conséquence directe sur la lixiviation des espèces d'intérêt. Pour nos essais de lixiviation les paramètres étudiés ont été:

vitesse d'agitation, granulométrie de minerai concentration de l'agent lixiviant et la température de réaction

III.3.1. Effet de vitesse d'agitation :

L'étude de l'effet de la vitesse d'agitation sur la lixiviation du minerai a été faite dans les conditions suivantes : [HCl] = 12M ; taille de particule = 0.063mm ; température= 80°C ; S/L= (1g/100ml) et temps de contact = 120 min. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.4.

D'après les résultats présentés dans le tableau III.4, il est évident que la vitesse d'agitation a une influence sur la quantité de minerai de fer dissous. La vitesse d'agitation peut améliorer la cinétique de dissolution. Au-dessus de 360 tr/ min, le taux d'agitation n'a plus d'effet observable sur la dissolution solide. Par conséquent, la dissolution a atteint un taux élevé à 360 tr/min estimé à 97.6%. Pour cette raison une vitesse d'agitation de 360 tr/min a été choisie pour une investigation plus approfondie.

Tableau III.4 : Résultats d'effet de vitesse d'agitation sur la dissolution de minerai de fer.

Vitesse d'agitation (tr/min)	% de minerai de fer dissout
90	91.8
180	94.5
270	95.4
360	97.6
450	92.6

III.3.2. Effet de taille de particule :

La granulométrie est un paramètre important qui influence la cinétique des réactions hétérogènes par l'augmentation ou la diminution de la surface exposée à la réaction (interface solide-liquide). Les résultats des essais sont présentés dans la figure III.6.

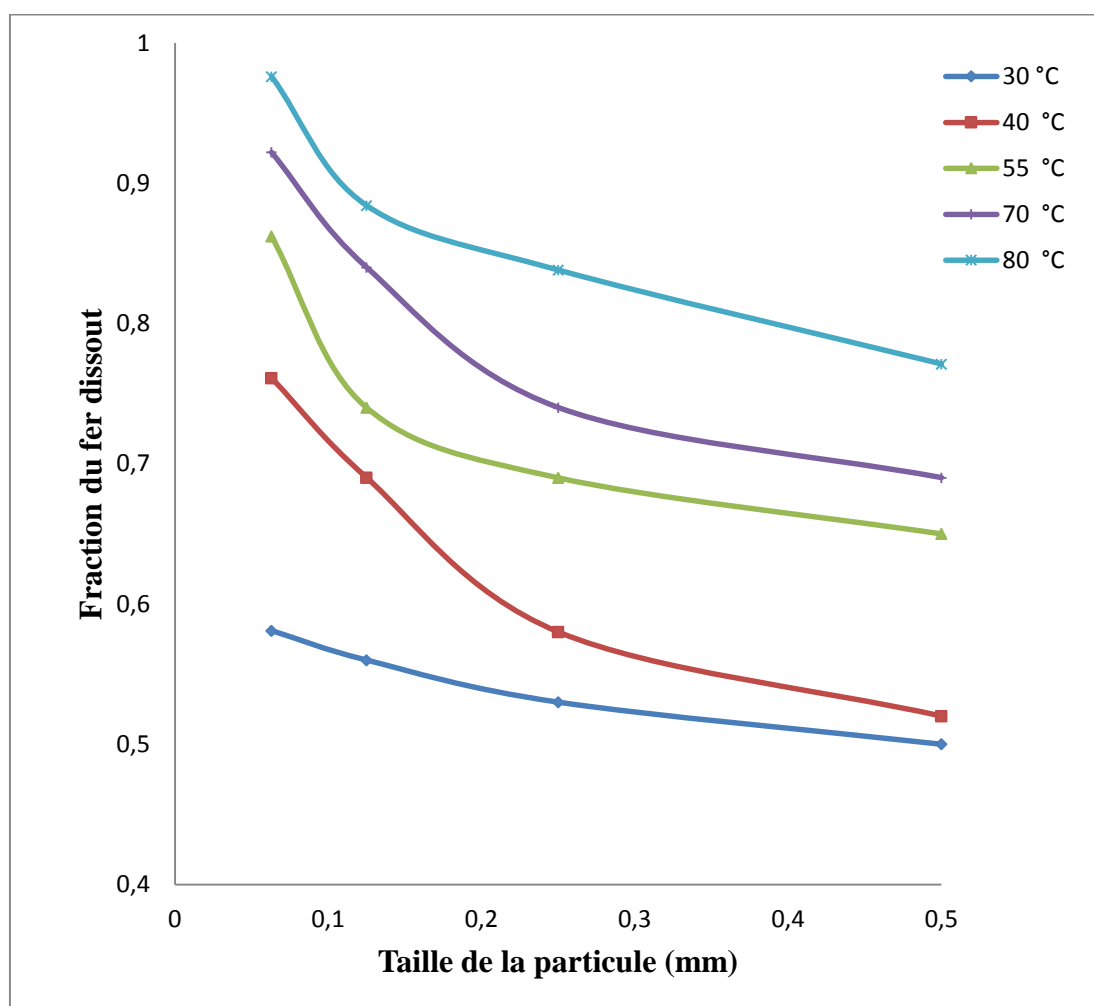


Figure III.6 : Effet de la taille des particules sur la dissolution de minerai de fer.

D'après la figure III.6, on remarque que la taille des particules a un effet sur la dissolution du solide. Donc la dissolution de minerai de fer augmente avec la diminution de la taille des particules. Les particules de petites tailles (0,063 mm) ont données le pourcentage de dissolution le plus élevée (97,6%). Ce qui est attendu en raison de la plus grande surface pour des particules de plus petite taille [152].

Les conditions expérimentales sont : [HCL]= 12M ; vitesse d'agitation = 360 tr/min; S/L= (1g/100ml) et temps de contact = 120 min.

III.3.3. Effet de concentration de l'agent lixiviant:

L'influence de concentrations de solution de HCl sur la dissolution de minerai de fer a été étudié par l'utilisation des concentration suivantes : 0.5 M, 2M, 3M, 5M, 8M et 12M.

L'évolution des rendements de dissolution du fer au cours du temps en fonction de la concentration en HCl est donnée par la figure III.7.

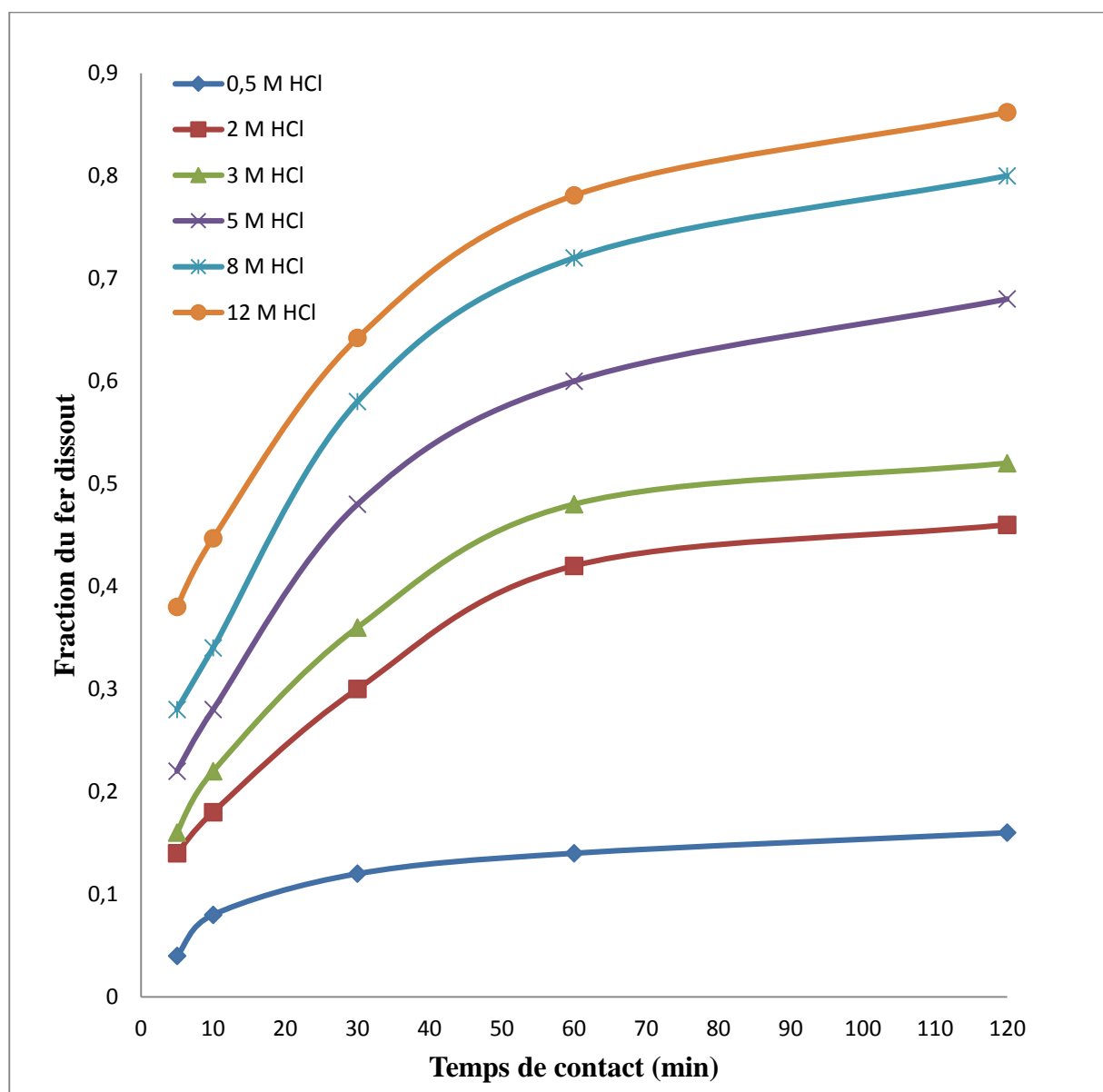


Figure III.7 : Effet de concentration de HCl sur la dissolution de minerai de fer.

Les conditions expérimentales des essais sont les suivantes : taille de particule = 0.063mm ; température= 55°C ; S/L= (1g/100ml); vitesse d'agitation = 360 tr/min et temps de contact = 120 min

D'après la figure III.7, on constate que l'augmentation de la concentration de HCl provoque une augmentation de la quantité de minerai de fer dissous en 120 min. Également avec HCl 12M, 86.2% du minerai est passé en solution. En effet, lorsque la teneur en acide libre de la solution lixivante est faible, la lixiviation sera incomplète, le rendement de lixiviation sera faible. Lorsque la teneur en acide libre est élevée, la lixiviation est complète et la solution lixivante aura un degré d'acidité élevé après lixiviation.

Le taux de dissolution du minerai de fer est donc influencé directement par la concentration d'ion d'hydrogène. Ce résultat est en accord avec les travaux de recherche réalisés dans ce domaine [149-152].

III.3.4. Effet de la température:

L'influence de la température sur la dissolution du fer a été étudiée à des températures variables de 30°C, 40°C, 55°C, 70°C et 80°C. Sur la figure III.8, on représente l'influence de la température de dissolution du fer en fonction du temps de contact.

Les conditions expérimentales des essais sont les suivantes : [HCL]= 12M ; taille de particule = 0.063mm ; vitesse d'agitation = 360 tr/min; S/L= (1g/100ml) et temps de contact = 120 min.

D'après les résultats obtenus, on constate clairement que l'activité réactive du HCl augmente fortement lorsque la température augmente. Le taux de dissolution peut être amélioré avec l'élévation de la température [154]. On a observé que la température optimale était de 80 °C, où 97,6% de fer a été lixivié.

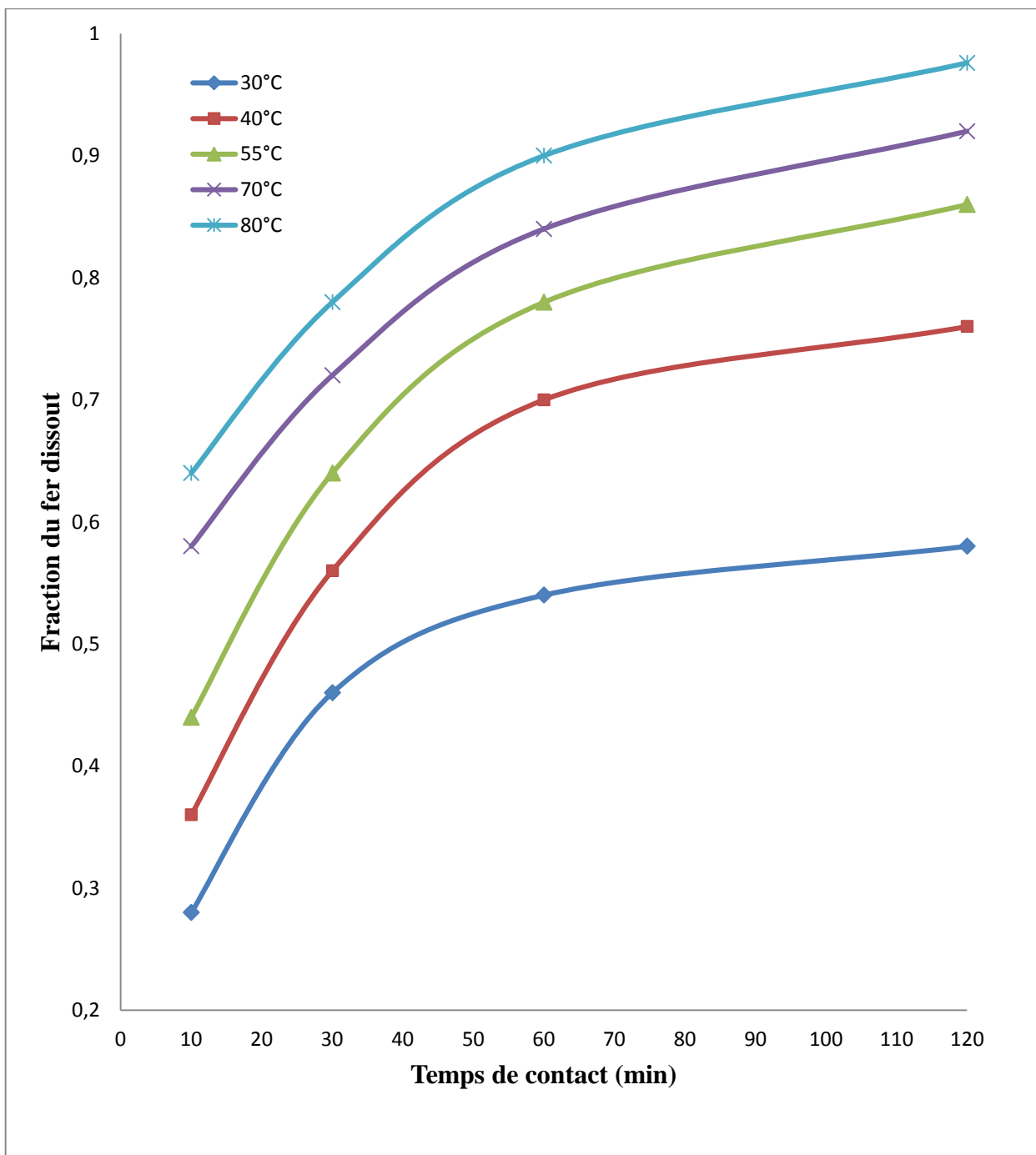


Figure III.8 : Effet de température sur la dissolution de minerai de fer.

III.3.5. Cinétique de lixiviation :

III.3.5.1. La vitesse de lixiviation du fer :

La figure III.9 représente la variation de la vitesse de lixiviation du fer en fonction de temps. Oû elle montre que la vitesse moyenne à 10 minutes du temps très élevé et elle a continué de diminué avec le temps jusqu'à 120 min car elle est principalement liée à la dissolution des oxydes. La lixiviation du fer par l'acide chlorhydrique est représentée par la réaction suivante :

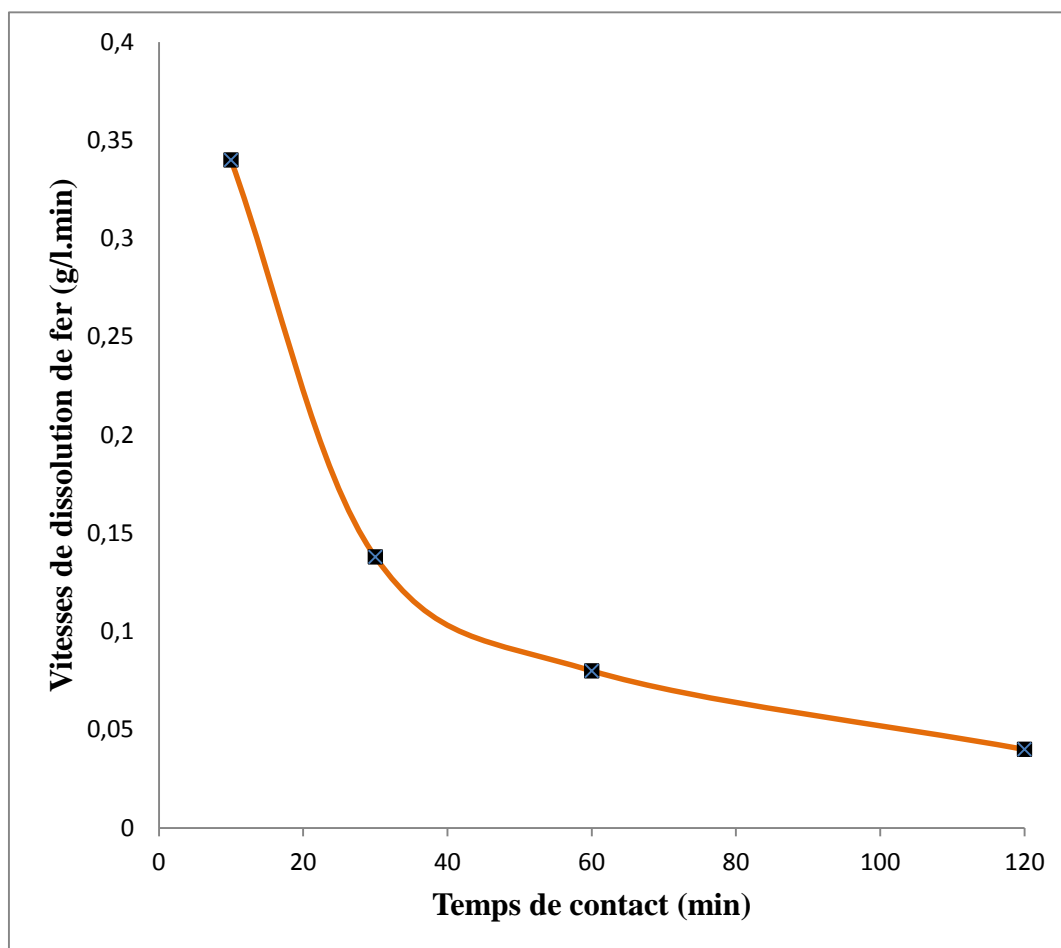
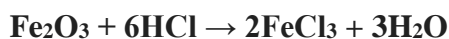


Figure III.9: La variation de la vitesse de lixiviation du fer en fonction de temps.

III.3.5.2. Détermination du mécanisme de réaction

La dissolution du minerai de fer étudié et la linéarisation d'une courbe de dissolution du fer à diverses températures et à divers temps de contacts ont été étudiés en utilisant le modèle de base Shrinking pour le contrôle de la réaction en supposant que le matériau est sphérique [155-159].

Les hypothèses émises correspondent donc à l'intervalle de temps de lixiviation situé entre 10 et 120 minutes. Les équations (1) et (2) représentent respectivement un mécanisme de contrôle du réaction chimique interfaciale et un mécanisme de dissolution purement contrôlé par la diffusion avec k_r et k_d comme constantes de vitesse respectives, t est temps de contact et X est la fraction de fer lixivier.

$$1 - \sqrt[3]{(1 - X)} = k_r t \quad (1)$$

$$1 - \frac{2X}{3} - (1 - X)^{2/3} = k_d t \quad (2)$$

Les équations (1) et (2) pour les modèles sont : respectivement utilisées pour tester le meilleur ajustement pour les données expérimentales dans lequel l'étape la plus lente est l'étape de détermination de la vitesse.

Afin d'appliquer ce modèle cinétique, nous avons calculé en fonction du temps les deux termes (1,2). Les résultats sont présentés dans le tableau III.5.

Tableau III.5: Calculs des termes du modèle cinétique pour la lixiviation chimique oxydante du concentré à des différentes températures.

Température C°	Temps (min)	Fraction lixivier (X)	$1 - \sqrt[3]{(1 - X)}$	$1 - \frac{2X}{3} - (1 - X)^{2/3}$
30	10	0,282	0.1045	0,01
30	30	0,461	0.1861	0,0302
30	60	0,544	0.2303	0,0441
30	120	0,581	0.2517	0,0525
40	10	0,362	0.1391	0,0173
40	30	0,563	0.2411	0,0481
40	60	0,712	0.3396	0,0851
40	120	0,761	0.3794	0,1071
55	10	0,447	0.1791	0,0272
55	30	0,642	0.2899	0,0672
55	60	0,781	0.3972	0,1155
55	120	0,862	0.4832	0,157
70	10	0,583	0.2529	0,0525
70	30	0,724	0.3489	0,092
70	60	0,841	0.4582	0,1452
70	120	0,922	0.5727	0,201
80	10	0,642	0.2899	0,0672
80	30	0,783	0.3990	0,1155
80	60	0,911	0.5535	0,1845
80	120	0,976	0.7115	0,2729

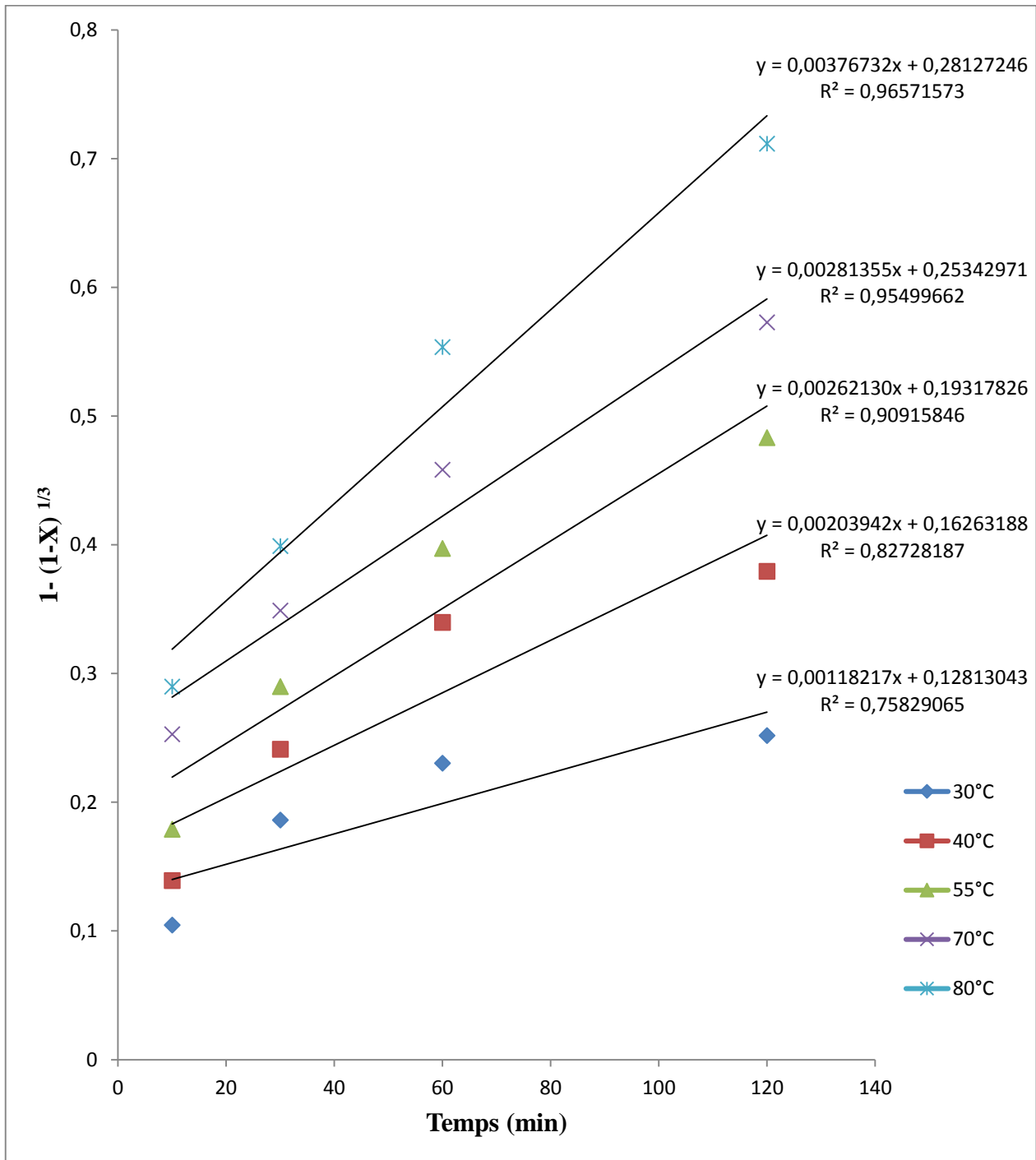


Figure III.10 : Courbe de $1 - \sqrt[3]{(1 - X)}$ en fonction du temps de la lixiviation chimique de fer à des différentes températures.

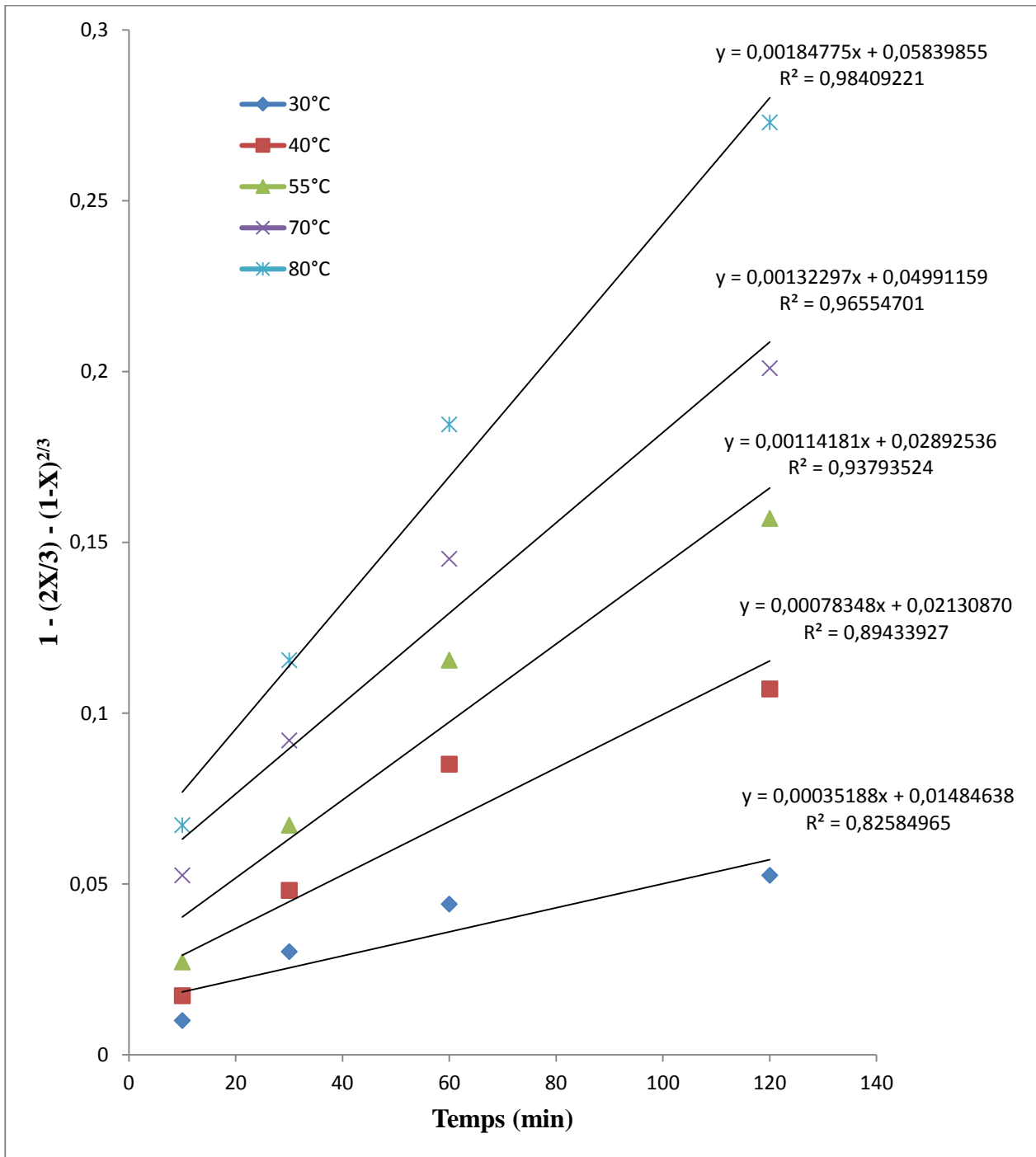


Figure III.11 : Courbe de $1 - \frac{2X}{3} - (1 - X)^{2/3}$ en fonction du temps de la lixiviation chimique de fer à des différentes températures.

Le tableau III.6, donne des valeurs comparatives des constantes de taux k_r et k_d et de leurs coefficients de corrélation de régression respectifs (R^2).

Tableau III.6: Constantes cinétique à différentes températures déterminées par le modèle du cœur rétrécissant.

Température (C°)	Constante cinétique (min ⁻¹)		Coefficient de corrélation R^2	
	k_r	k_d	k_r	k_d
30	0,001182	0,000351	0,7582	0,8258
40	0,002039	0,000783	0,8272	0,8943
55	0,002621	0,001141	0,9091	0,9379
70	0,002813	0,001322	0,9549	0,9655
80	0,003767	0,001847	0,9657	0,9840

A partir des valeurs des constantes de vitesse apparentes et de leurs valeurs R^2 respectives, on observe que les données expérimentales correspondant au mécanisme de dissolution purement contrôlé par la diffusion sont les meilleurs. Pour cela l'équation (2) a été également choisie pour calculer l'énergie d'activation et déterminé l'ordre de réaction.

Les pentes des droites à la figure III.11 sont égales à k/r_i , constantes de vitesse qui obéissent à la loi d'Arrhenius

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Avec :

- k ($m^2.m^{-1}$) est la constante de vitesse,
- A ($m^2.m^{-1}$) facteur de fréquence
- E_a l'énergie d'activation,
- T ($^{\circ}C$) est la température de réaction.
- R la constante des gaz parfaits ($8,314 J/mol.K$).

Cette loi nous permet de calculer l'énergie d'activation E_a qui correspond à l'énergie minimale que les réactifs doivent acquérir pour pouvoir réagir et se transformer en produit de réaction de lixiviation. Cette énergie est calculée à partir de la valeur de la pente du graphe d'Arrhenius $\ln k_d$ fonction de l'inverse de la température (figure III.12).

Dans le tableau III.7, on représente les valeurs de $\ln k_d$ et de l'inverse de la température pour tracé le graphe d'Arrhenius.

Tableau III.7 : Valeurs de $\ln k_d$ en fonction de l'inverse de la température.

k_d	$\ln k_d$	T (K)	1/T (K^{-1})
0,000351	-7,9547	303	0,0033
0,000783	-7,1523	313	0,0031
0,001141	-6,7758	328	0,003
0,001322	-6,6286	343	0,0029
0,001847	-6,2941	353	0,0028

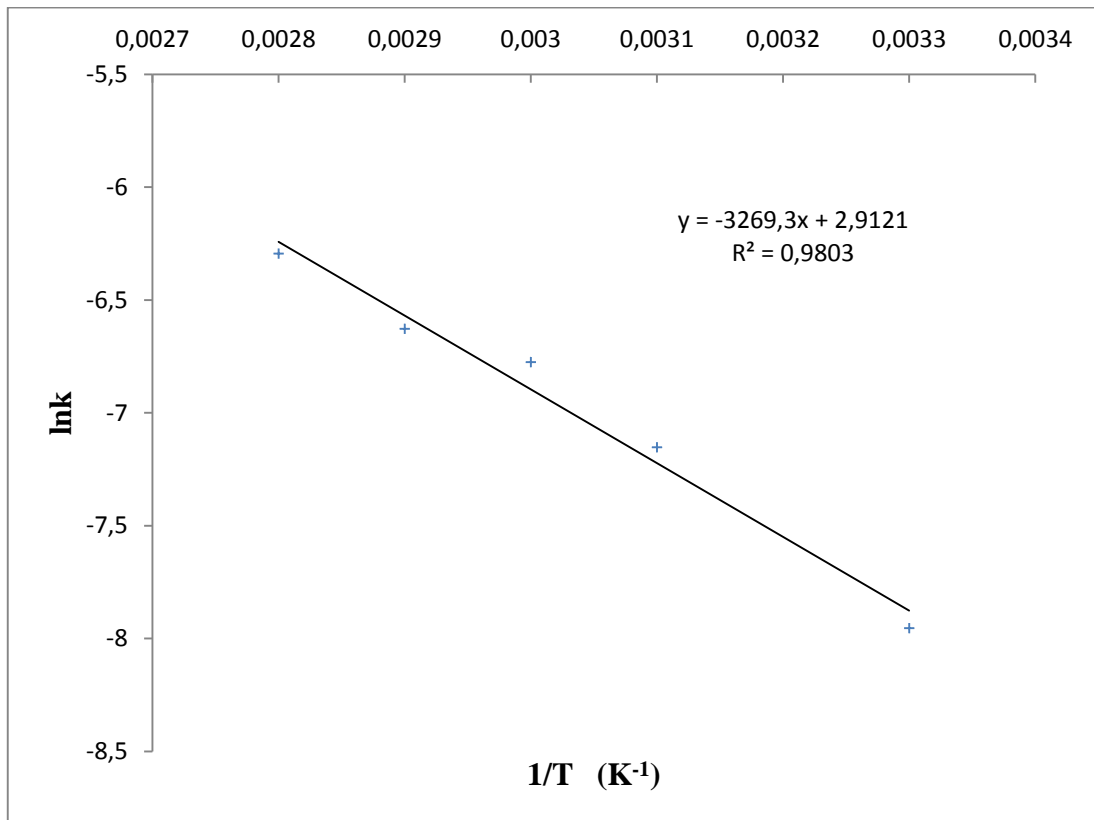


Figure III.12 : Variation de lnk en fonction de l'inverse de température.

La valeur de l'énergie d'activation pour la dissolution du minerai de fer est calculée en multipliant la pente de courbe d'Arrhenius par la valeur de constante des gaz parfaits :

La loi : $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$ est modélisée par la droite de régression : $y = b + a \cdot x$,

Avec :

$$b = 2.912$$

$$a = -3269$$

Par identification, on peut donc trouver $\frac{E_a}{R} = a = 3269$, d'où : $E_a = 27.17$ KJ/mol.

Selon E.A. Abdel-A et coll. [160], la valeur de l'énergie d'activation est située entre 4,2 et 12,6 kJ/mol, la vitesse de la réaction est purement contrôlée par la diffusion et lorsque cette valeur est supérieure à 32 kJ/mol, le contrôle de la cinétique est purement chimique.

Selon Jide Ige et coll [168], Si la valeur de l'énergie d'activation est inférieure à 20 kJ/mol la vitesse de la réaction est purement contrôlée par la diffusion.

D'après les résultats obtenus le mécanisme de dissolution du minerai de fer est un mode intermédiaire entre un contrôle de la vitesse de dissolution par la diffusion et un contrôle purement chimique.

III.3.5.3. L'ordre de la réaction :

Les données expérimentales de la figure III.7 ont été analysées et les résultats obtenus sont représentés dans le tableau III.8.

Les résultats représentés dans le tableau III.8, ont linéarisés en utilisant l'équation (2) (figure III.13).

Tableau III.8: Valeurs des termes du modèle cinétique pour la lixiviation chimique oxydante du concentré à des différentes concentrations de HCl.

Temps (min)	Concentration	Fraction lixivier (X)	$1 - \frac{2X}{3} - (1 - X)^{2/3}$
10	0.5	0,082	0.0007
30		0,12	0.0017
60		0,142	0.0024
120		0,164	0.0032
10	2	0,181	0.0039
30		0,31	0.0125
60		0,423	0.025
120		0,461	0.0303
10	3	0,223	0.0061
30		0,362	0.0175
60		0,48	0.0333
120		0,525	0.0412
10	5	0,283	0.0102
30		0,481	0.0335
60		0,63	0.0646
120		0,682	0.0794
10	8	0,344	0.0157
30		0,581	0.0527
60		0,726	0.0941
120		0,83	0.1397

10		0,447	0.0283
30	12	0,642	0.0678
60		0,781	0.116
120		0,862	0.1583

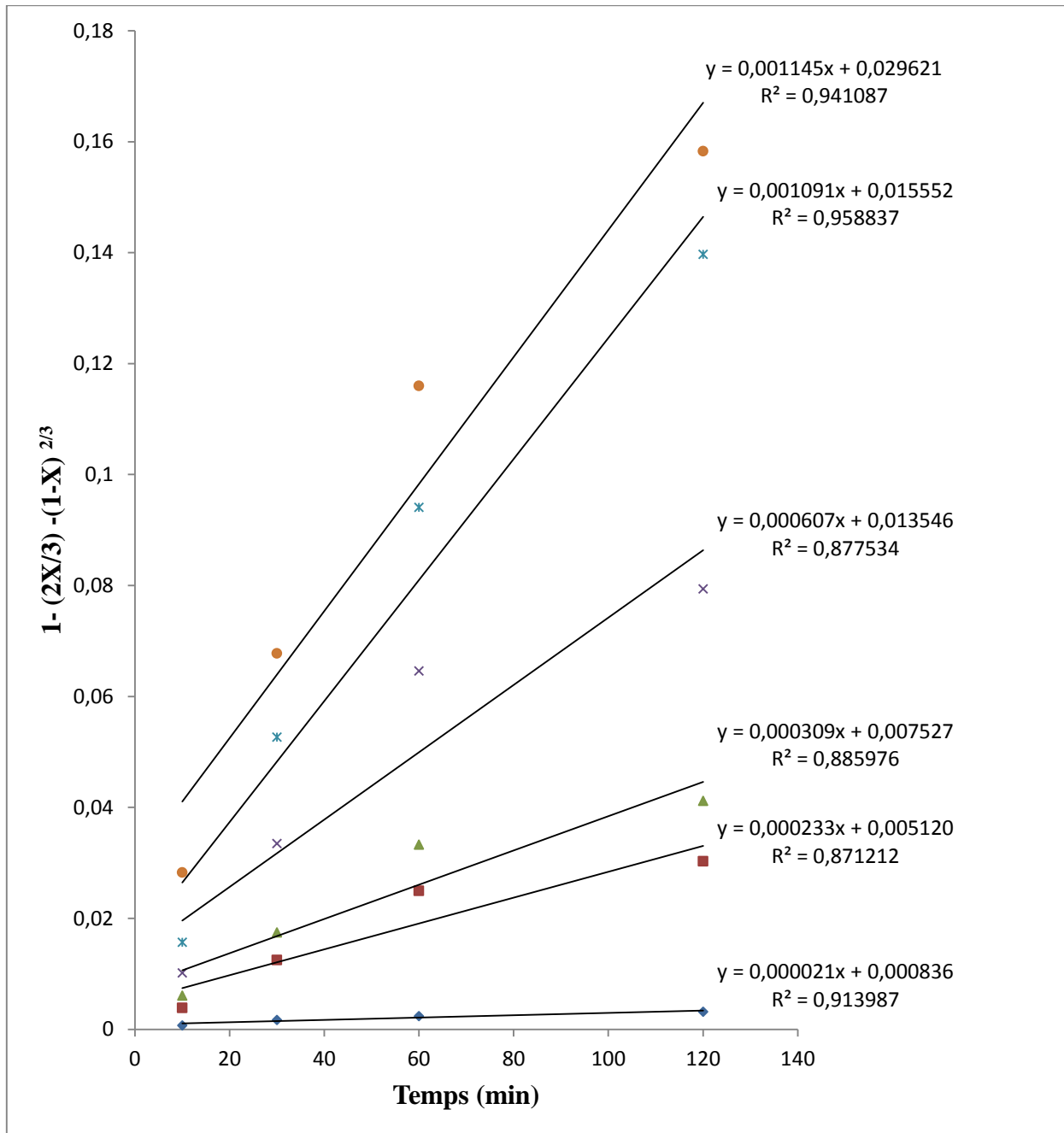


Figure III.13 : Courbe de $1 - \frac{2X}{3} - (1 - X)^{2/3}$ en fonction du temps de la lixiviation chimique de fer à des différentes concentrations de HCl.

Les constantes de vitesse apparente k_d , obtenues à partir des pentes des droites sont présentées dans le tableau III.9, ont été utilisées dans le traçage de la courbe de la figure III.14.

D'après la figure III.14 la courbe obtenue a une pente de $0,98 \approx 1$. Cette valeur a montré que l'ordre de réaction pour le processus de dissolution était supposé être le mécanisme de premier ordre.

Tableau III.9: Valeurs de $\ln k_d$ en fonction de $\ln [\text{HCl}]$.

k_d	$\ln k_d$	$[\text{HCl}]$ mol/l	$\ln[\text{HCl}]$ mol/l
0,000021	-10.77	0.5	-0.6931
0,000233	-8.36	2	0.6931
0,00031	-8.08	3	1.0986
0,000607	-7.4	5	1.6094
0,0011	-6.81	8	2.0794
0,001145	-6.77	12	2.4849

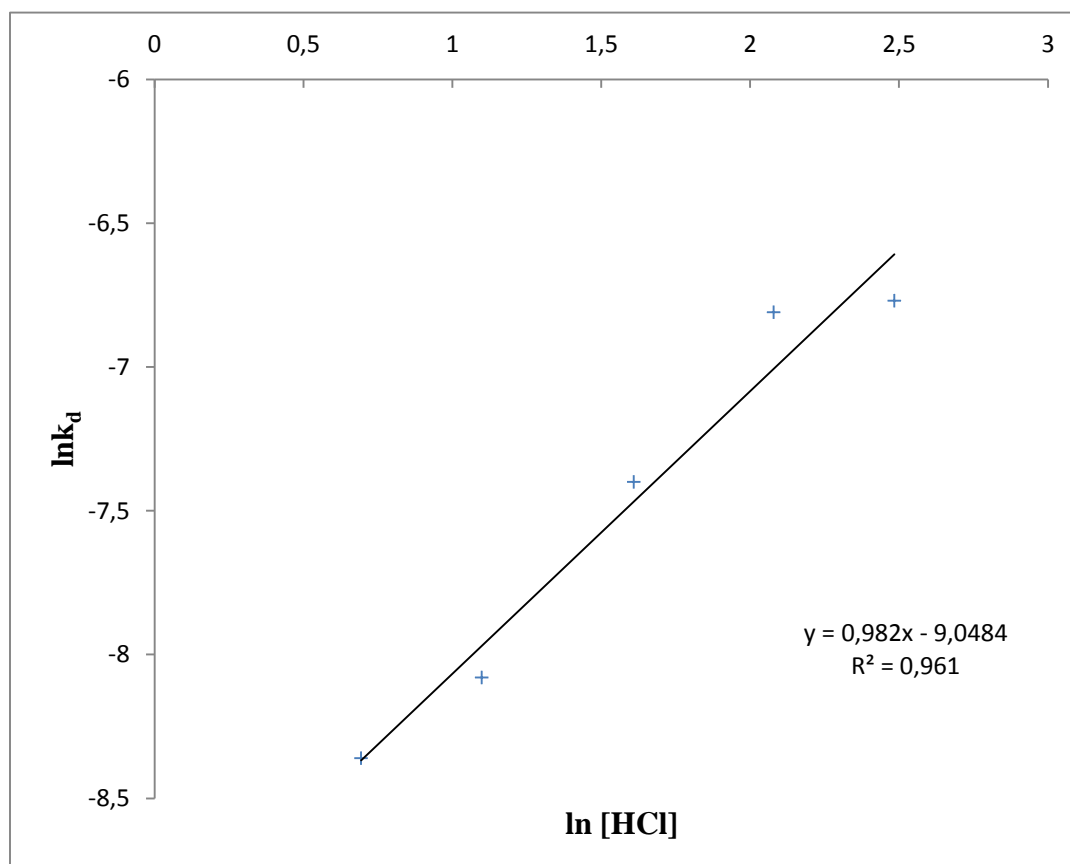


Figure III.14: La variation de $\ln k_d$ en fonction de $\ln [\text{HCl}]$.

CHAPITRE IV : ETUDE DE L'EXTRACTION DU FER APRES LA LIXIVIATION DU MINERAI DE L'OUENZA.

Introduction :

Les composés à base de fer comme l'oxyde, le sulfure, le silicate, les aluminates et les ferrites métalliques, etc. sont présents sous forme de matériaux de gangue dans des minerais sulfureux et non sulfurés. Par conséquent, il devient nécessaire de séparer le fer d'une solution de lixiviation acide d'un minerai pour la production d'un métal pur hydrométallurgiquement et cela peut être réalisé par la technique d'extraction par solvant.

La bibliographie a montré que les agents d'extraction organophosphorés acides tels que l'acide di- (2-éthylhexyl) phosphorique (DEHPA) et les agents d'extraction solvatants neutres tels que le tributylphosphate (TBP) et l'oxyde de tri-n-octyl-phosphine (TOPO) ont été largement utilisés pour l'extraction du fer (III) à partir de solutions de chlorure acide [161].

Ce présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyse utilisées, on s'intéresse à l'extraction du Fe(III) à partir d'une solution de la lixiviation chimique par l'acide chlorhydrique du minerai de Fer de l'Ouenza. La technique d'extraction utilisée est l'extraction liquide-liquide par le tributylphosphat (TBP). Plusieurs tests d'extractions ont été réalisés pour optimiser les conditions d'extraction du Fe(III) tels que l'effet de la concentration en HCl, l'effet de la concentration de KCl et l'effet de la concentration du TBP.

IV.1. MATERIELS ET METHODES :

IV.1.1. Réactifs et solutions:

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons été amenés à utiliser les réactifs dont les données sont citées ci-dessous et dont les puretés sont celles données par les fournisseurs

- L'agent d'extraction commercial Tributylphosphate (TBP) ($C_{12}H_{27}O_4P$) 97%.
- Le chloroforme a été appliqué comme diluant dans l'extraction par solvant, purifié par du Na_2SO_4 et de l'eau distillée.
- Chlorure de potassium KCl.
- Acide chlorhydrique HCl 37% de densité 1.19.

CHAPITRE IV : ETUDE DE L'EXTRACTION DU FER APRES LA LIXIVIATION DU MINERAI DE L'OUENZA.

- Solution de Thiocyanate de Potassium (KSCN).
- La solution choisie pour l'extraction par TBP contient environ 0,01329 M, cette concentration a été obtenue lors de la lixiviation du minerai de granulométrie de 0,063 mm dans 0,5 mol / l de HCl et d'une ration solide / liquide de 1: 100 à 80 °C en 1 heure avec une vitesse d'agitation = 360 tr / min.

IV.1.2. Technique et appareillage

- Les pesées sont faites avec une balance analytique de type BC 160 BS à calibrage interne.
- Un spectrophotomètre d'absorption UV-Visible type JENWAY modèles 7315 a été utilisé pour le dosage du Fe(III).
- Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés sur un spectrophotomètre de type FTIR-8400S. Les bandes d'absorption sont exprimées en (cm⁻¹). Seuls les pics significatifs sont listés.

IV.1.3. Mode opératoire :

Les expériences ont été réalisées en agitant des volumes égaux (10 ml) de phase aqueuse; mélange de liqueur de lixiviation, d'acide chlorhydrique et de chlorure de potassium et de phase organique contenant (0,5 à 3 M TBP) dilué dans du chloroforme, Des expériences préliminaires ont montré que l'extraction l'équilibre a été atteint en quelques minutes. Alors le mélange a été agité mécaniquement (300 tr / min) pendant 2 min à une température de 19 ± 2 ° C. Après la séparation des phases, la concentration de l'ion métallique Fe(III) restant dans la phase aqueuse était déterminée par des procédures analytiques standard.

IV.1.4. Méthodes d'analyse quantitative :

La concentration en fer (III) dans la phase aqueuse a été déterminée par un procédé spectrophotométrique et thiocyanate de potassium. L'absorbance a été mesurée à 465 nm en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible JENWAY-7315. La concentration de Fe (III) dans la phase organique a ensuite été obtenue par bilan matières.

Le coefficient de distribution D , était pris comme rapport de la concentration d'ion métallique dans la phase organique à celle présent dans la phase aqueuse.

$$D = \frac{[Fe]_{org}}{[Fe]_{aq}}$$

La méthode de la pente d'équilibre ($\log D$ en fonction de $\log [X]$) a été utilisée pour analyser les données expérimentales pour chaque système d'extraction.

Le pourcentage d'extraction (% E) a été calculé par l'équation suivante :

$$\% E = \frac{D}{D + 1} \cdot 100\%$$

IV.2. RESULTATS ET DISCUSSION :

IV.2.1. Cinétique d'extraction

Une cinétique d'extraction à été effectuée pour un échantillon de $[Fe] = 0,01329$ M et ceci afin d'obtenir le temps optimal d'extraction. Des prélèvements d'échantillon ont été faits pour l'analyse dans les temps de contact suivants: 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 60,120, 180, 240 et 300 sec. Les autres paramètres ont été maintenus constants : $[Fe] = 0,01329$ M, $[TBP] = 1$ M, $[HCl] = 5$ M, $[KCl] = 2$ M, rapport (O / A) 1: 1, vitesse d'agitation 300 tr / min et température de réaction de 19° C. Les résultats sont présentés dans la figure IV.1.

La figure IV.1 montre que lorsque le temps de contact augmente de 10 à 30 secondes, le pourcentage d'extraction de fer augmente rapidement de 57,9 à 84,49%. Après 30 secondes, l'extraction reste constante jusqu'à 5 min. D'après ces résultats l'extraction dans ces conditions a été atteinte en seulement 2 minutes. Deux minutes ont été choisies comme temps de réaction pour toutes les expériences ultérieures.

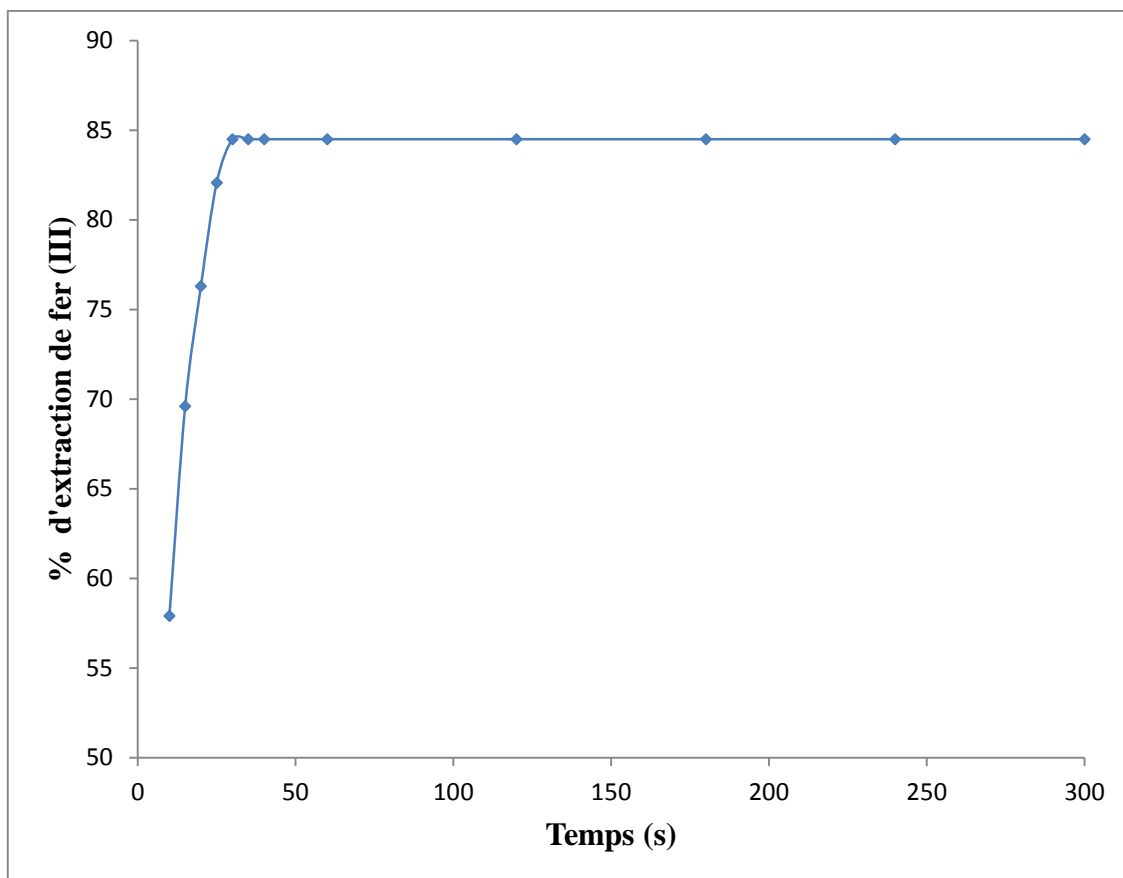


Figure IV.1 : Effet du temps de contact sur l'extraction du fer(III).

IV.2.2. Effet de la concentration en HCl:

La concentration d'acide chlorhydrique dans la phase aqueuse (lixivier) a une influence importante sur l'extraction du fer [162]. Il a été rapporté que FeCl_3 en présence de HCl contribue à former HFeCl_4 qui pourrait alors se combiner avec TBP dans le complexe extrait et facilite la réaction d'extraction [163].

L'effet de la concentration de HCl dans la gamme de 1 à 9 M a été étudié en utilisant une concentration constante de KCl de 2 M sur l'extraction de fer (III). Les extractions ont été effectuées avec un TBP de concentration fixe égale à 0,5 mol/l dans du chloroforme à une température de 19 ± 2 °C. Les résultats sont donnés dans la figure IV.2.

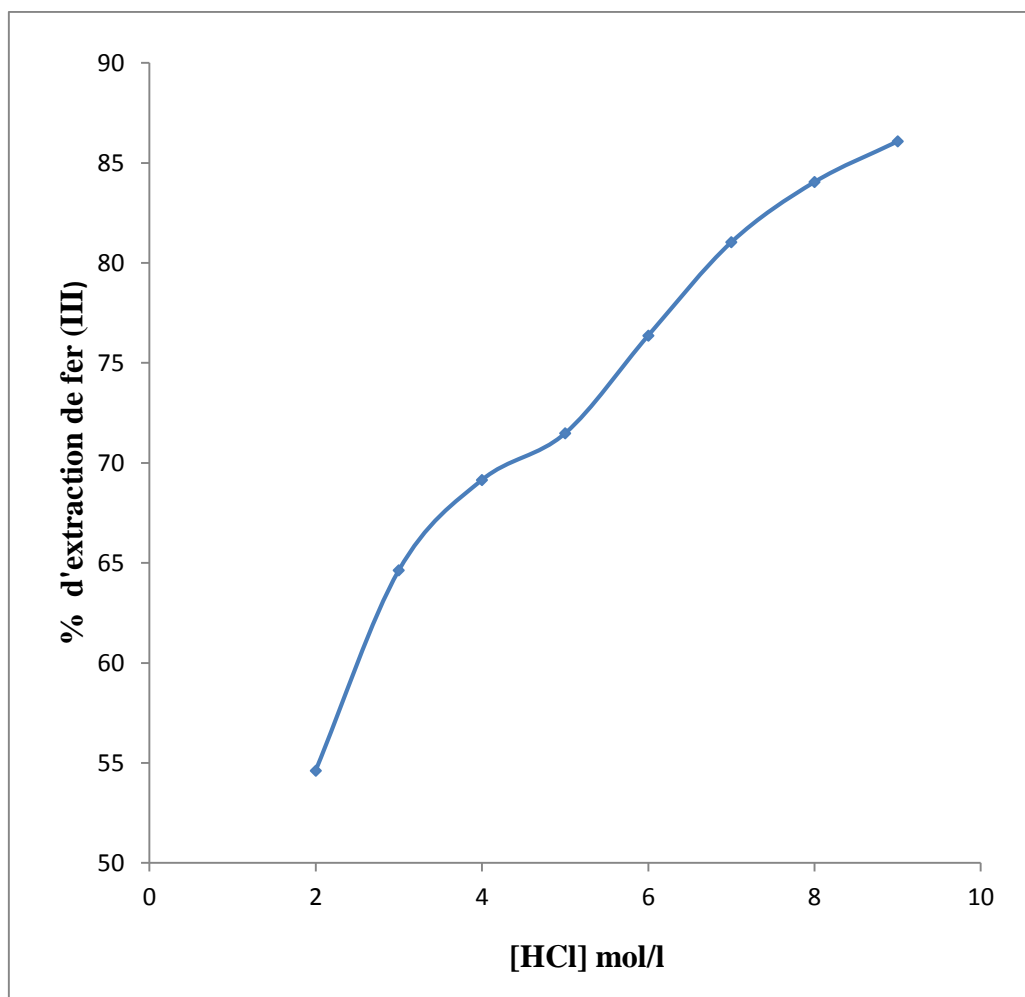


Figure IV.2: Effet de la concentration de HCl sur l'extraction du fer (III).

D'après la figure IV.2, on remarque que le pourcentage d'extraction du fer (III) augmente avec l'augmentation de la concentration d'HCl. Par conséquent, $[HCl] = 9 \text{ mol/l}$ a été noté comme la concentration optimale pour l'extraction du fer (III), où l'efficacité d'extraction a été atteints environ 86,08%.

La figure IV.3 représente les variations de $\log D$ en fonction du $\log [H^+]$. La courbe obtenue a une pente de 1,08, cela supporte la présence d'un ion hydrogène dans le complexe du fer extrait.

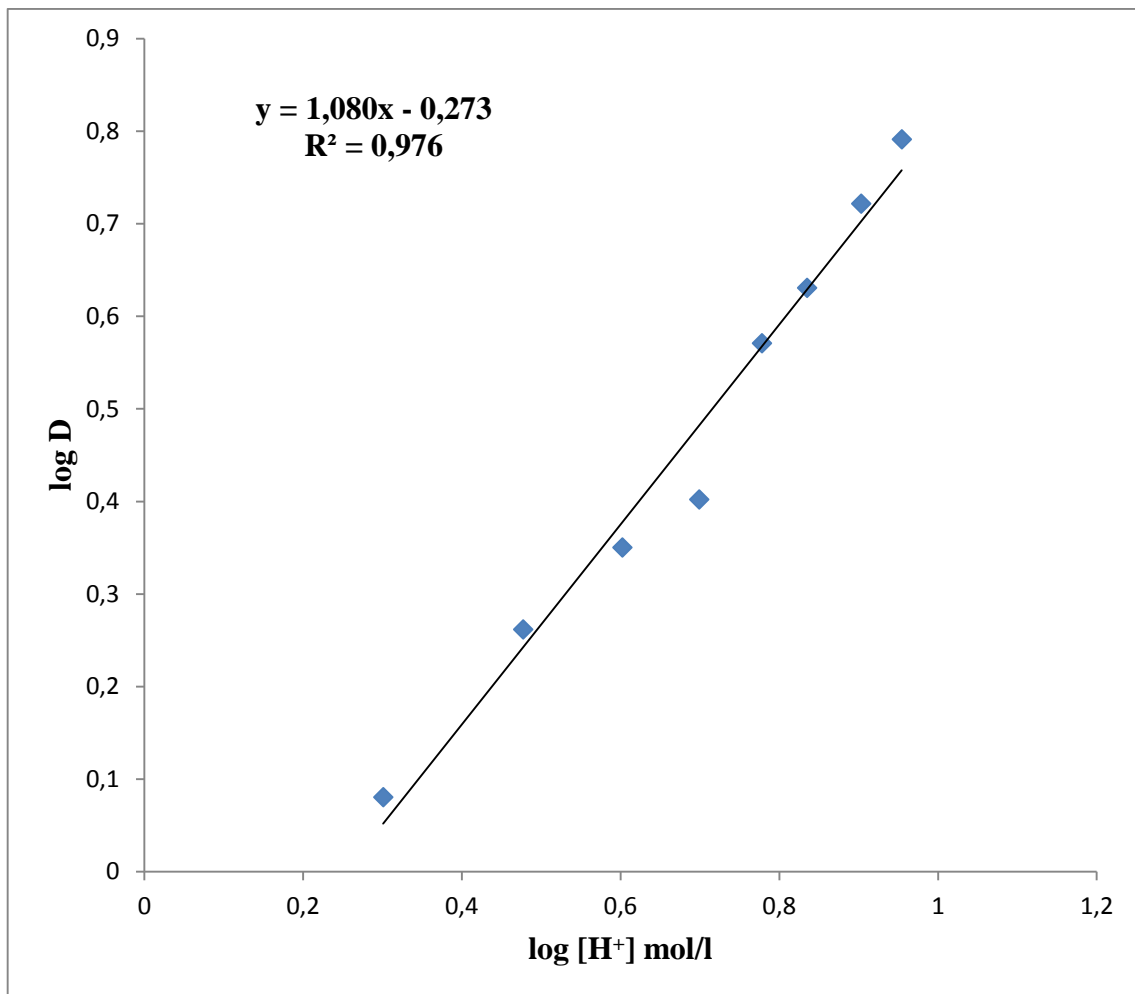


Figure IV.3: log D en fonction de log [H⁺] mol / l pour l'extraction du fer (III).

IV.2.3. Effet de la concentration de KCl:

L'étude de ce paramètre est réalisée en faisant varier la force ionique de la phase aqueuse par l'ajout d'un KCl et en fixant la concentration de HCl et du TBP. Pour vérifier cet effet, les expériences d'extraction ont été réalisées en mélangeant 0,013 M de liquide de lixiviat contenant 5 moles/l d'acide chlorhydrique avec 0,5 mol/l de TBP dans du chloroforme en présence de différentes concentrations en KCl. Les résultats sont présentés dans la figure IV.4.

CHAPITRE IV : ETUDE DE L'EXTRACTION DU FER APRES LA LIXIVIATION DU MINERAL DE L'OUENZA.

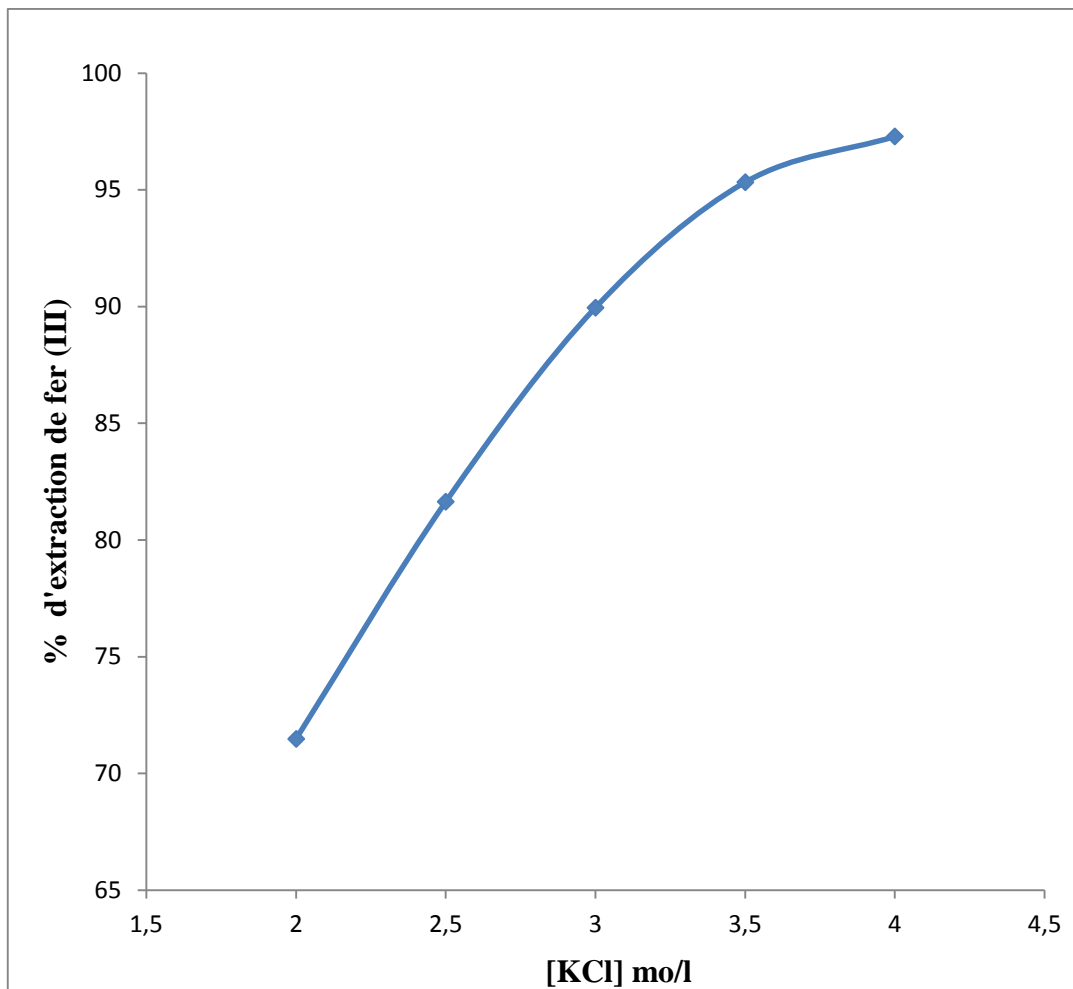


Figure IV.4: Effet de la concentration de KCl sur l'extraction du fer (III).

La figure IV.4 illustre une augmentation de l'extraction du fer de 71,48 à 97,29% avec une augmentation de la concentration de chlorure. Cela montre l'association des ions chlorure dans le complexe de fer extrait.

La figure IV.5 représente les variations de $\log D$ en fonction du $\log [Cl^-]$ la courbe obtenue a une pente de 3,9, indiquant la participation de quatre ions chlorure dans le complexe extrait de fer (III).

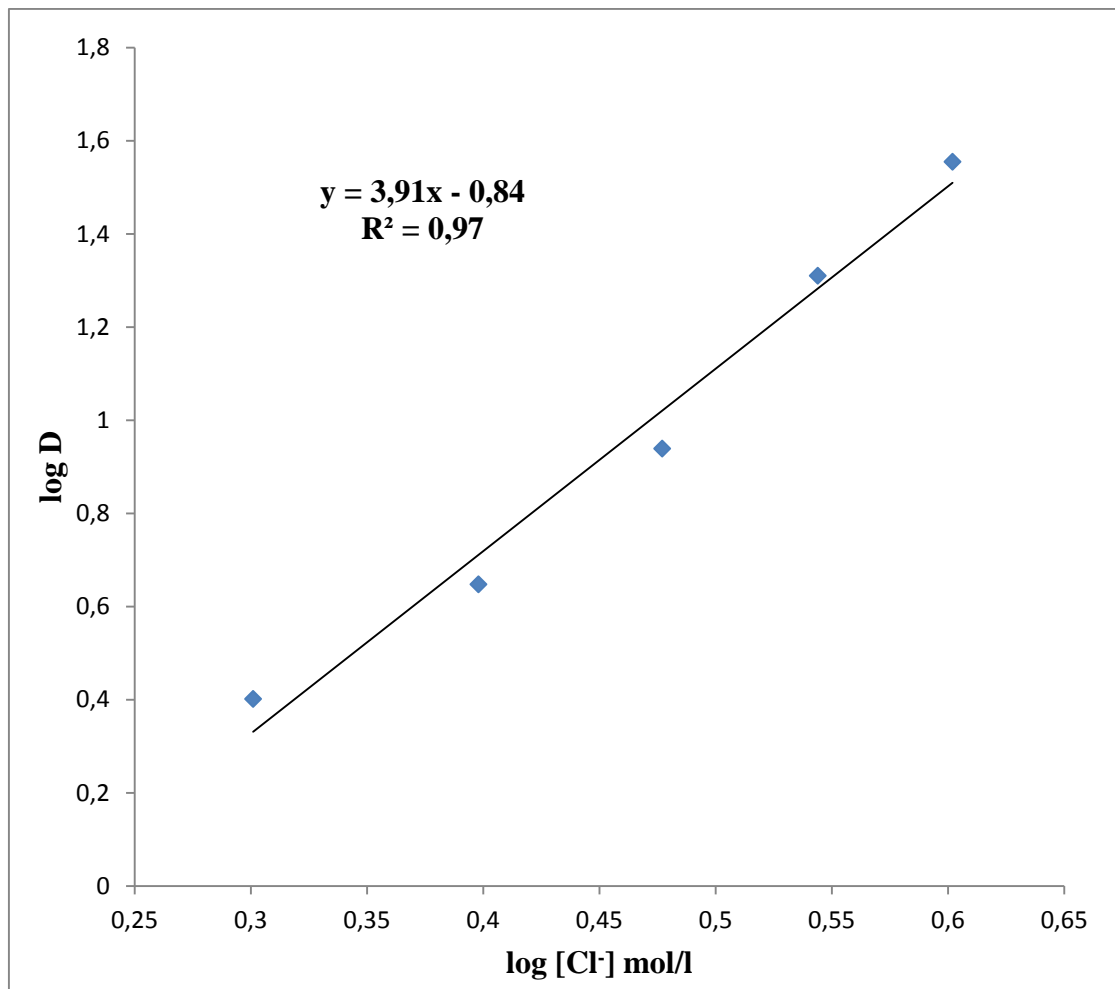


Figure IV.5: log D en fonction de log [Cl⁻] mol/l pour l'extraction du fer (III).

IV.2.4. Effet de la concentration de TBP:

L'effet de la concentration du TBP de 1 à 3 M sur l'extraction du fer (III) à partir de la solution aqueuse portant 2 M KCl et 5 M HCl a été étudié. Les résultats expérimentaux représentés dans la figure IV.6 montrent que le pourcentage de fer (III) extrait augmente rapidement de 84,45 à 98,57% avec une augmentation de la concentration du TBP.

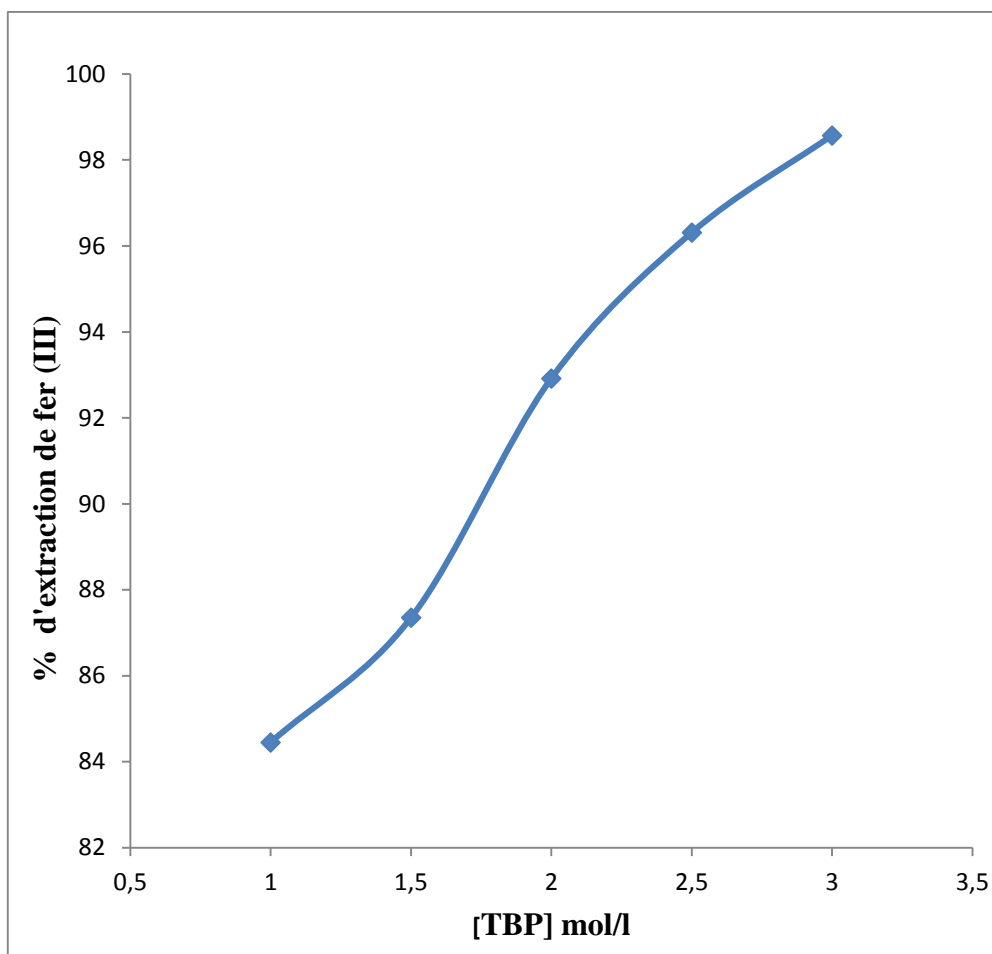


Figure IV.6. Effet de la concentration de TBP sur l'extraction du fer (III).

La figure IV.7 représente les variations de $\log D$ en fonction du $\log [TBP]$ pour l'extraction de fer (III). La courbe obtenue a une pente de 2.2 qui indique que deux molécules de TBP participent à l'extraction du fer (III). Par conséquent, en fonction de l'analyse des pentes des données expérimentales obtenues, la composition la plus probable des espèces extractibles peut être représentée par:



Ceci est en accord avec les données précédemment rapportées pour l'extraction de fer (III) à partir de solutions d'acide chlorhydrique et dans des conditions proches aux notre [164-165].

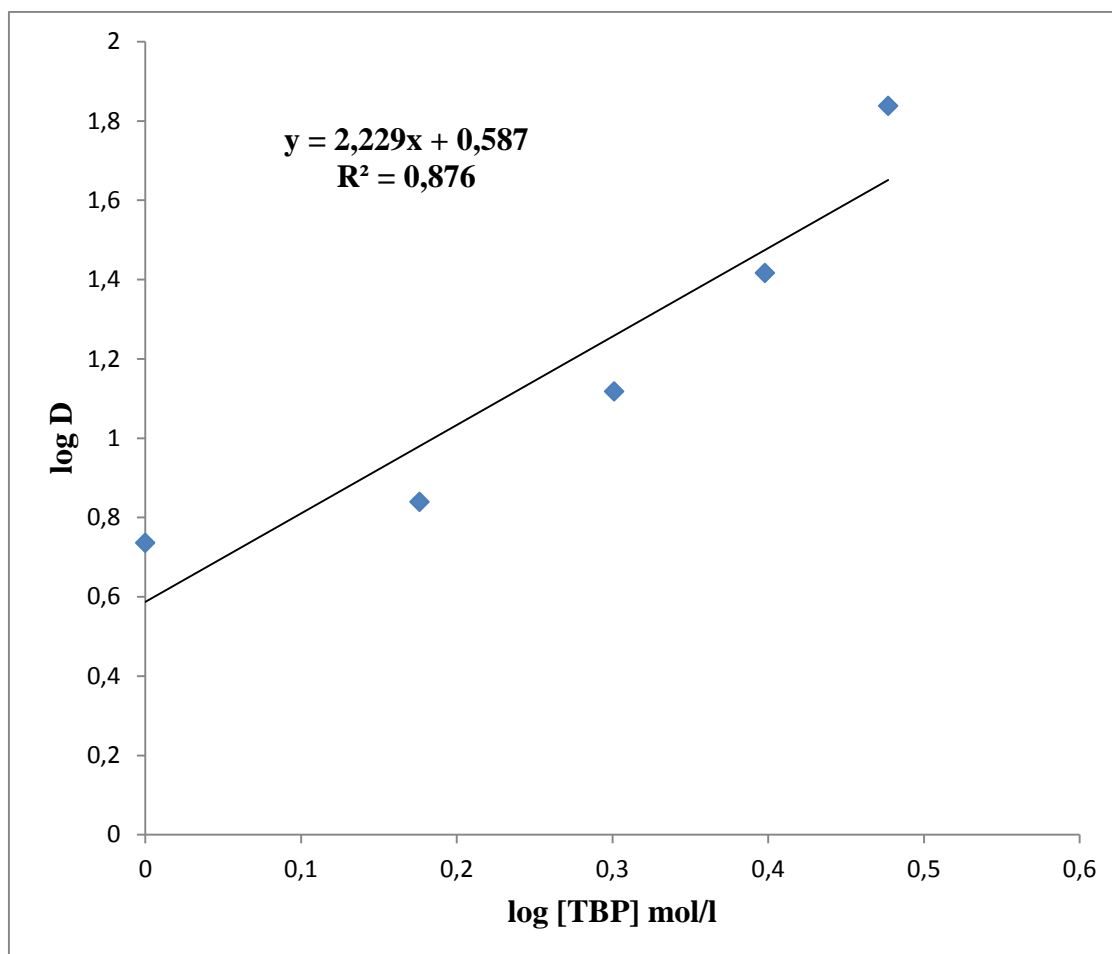


Figure IV.7 : log D en fonction de log [TBP] mol/l pour l'extraction du fer (III).

IV.2.5. Etudes spectrales UV-Visible et Infrarouge:

A fin de mieux cerner le mode de coordination et la géométrie du complexe du fer extrait, nous avons réalisé une étude spectrale par UV-Visible et Infrarouge.

Selon la bibliographie, la couleur brun jaunâtre de la solution aqueuse indique la présence d'espèces tétraédriques FeCl_4 et d'espèces octaédriques $[\text{FeCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ [136]. Les phases aqueuse et organique ont été examinées par spectroscopie UV-Visible.

La figure IV.8 représente le spectre UV-Visible de la phase aqueuse. Les bandes caractéristiques à environ 230, 290 et 350 nm sont dues à la formation de FeCl_4^- [166]. Par comparaison du spectre de la phase organique (figure IV.9) avec celle de la phase aqueuse, on constate que les absorptions sont dans les mêmes fréquences du spectre de la solution

CHAPITRE IV : ETUDE DE L'EXTRACTION DU FER APRES LA LIXIVIATION DU MINERAL DE L'OUENZA.

aqueuse, contenant la composition stoechiométrique de $\text{HFeCl}_4(\text{TBP})_2$ selon l'équation d'équilibre (1).

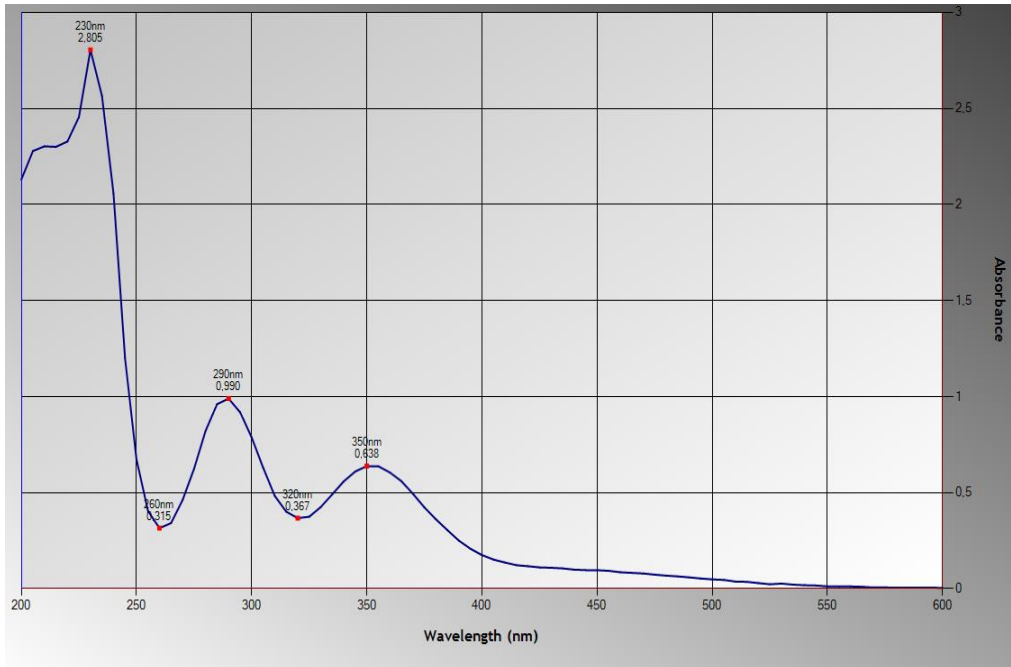


Figure IV.8. Spectre UV-Vis de la phase aqueuse.

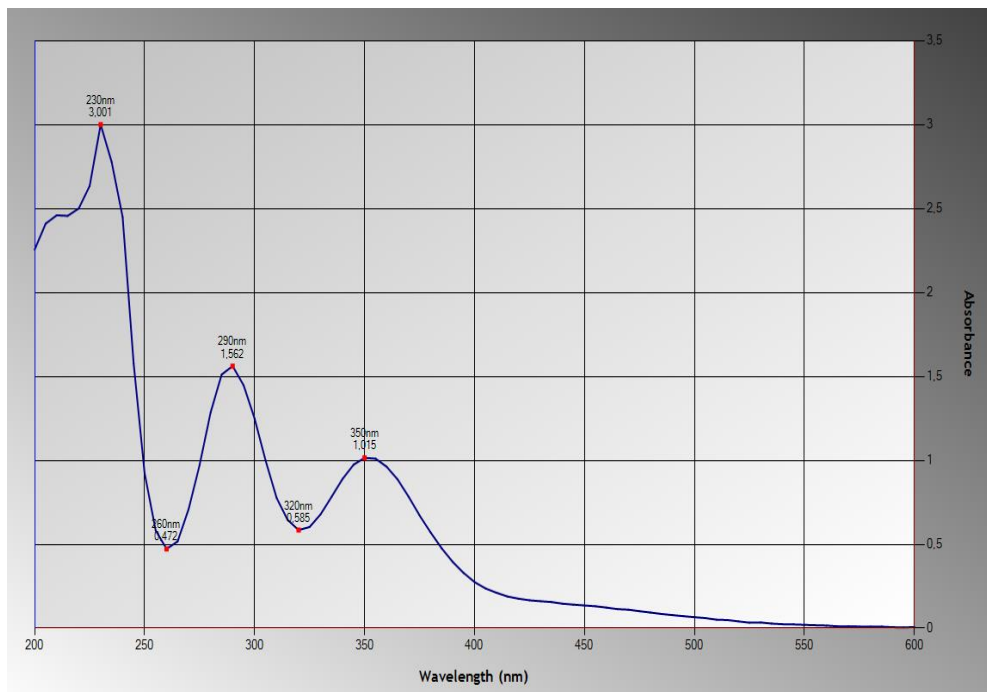


Figure IV.9. Spectre UV-Vis du complexe de fer avec tributylphosphate.

CHAPITRE IV : ETUDE DE L'EXTRACTION DU FER APRES LA LIXIVIATION DU MINERAL DE L'OUENZA.

Nous avons par ailleurs, réalisé des spectres infrarouge de la phase organique avant et après l'extraction du fer.

Selon la bibliographie, le groupe fonctionnel P=O est la seule partie du TBP qui est capable d'exercer le pouvoir donneur d'électron responsable à la coordination du métal.[166]. Les spectres du TBP et de complexe TBP-Fer sont présentés dans les figures IV.10, IV.11 et IV.12

Dans la figure IV.12, on constate que la bande associée à la vibration de la liaison P = O du TBP seul avant l'extraction du fer (III) (environ $1273,9 \text{ cm}^{-1}$) [167], se déplace vers les hautes fréquences à ($1280,65 \text{ cm}^{-1}$). Ce déplacement indique la possibilité de liaison entre le fer et le TBP par le biais du P=O du TBP.

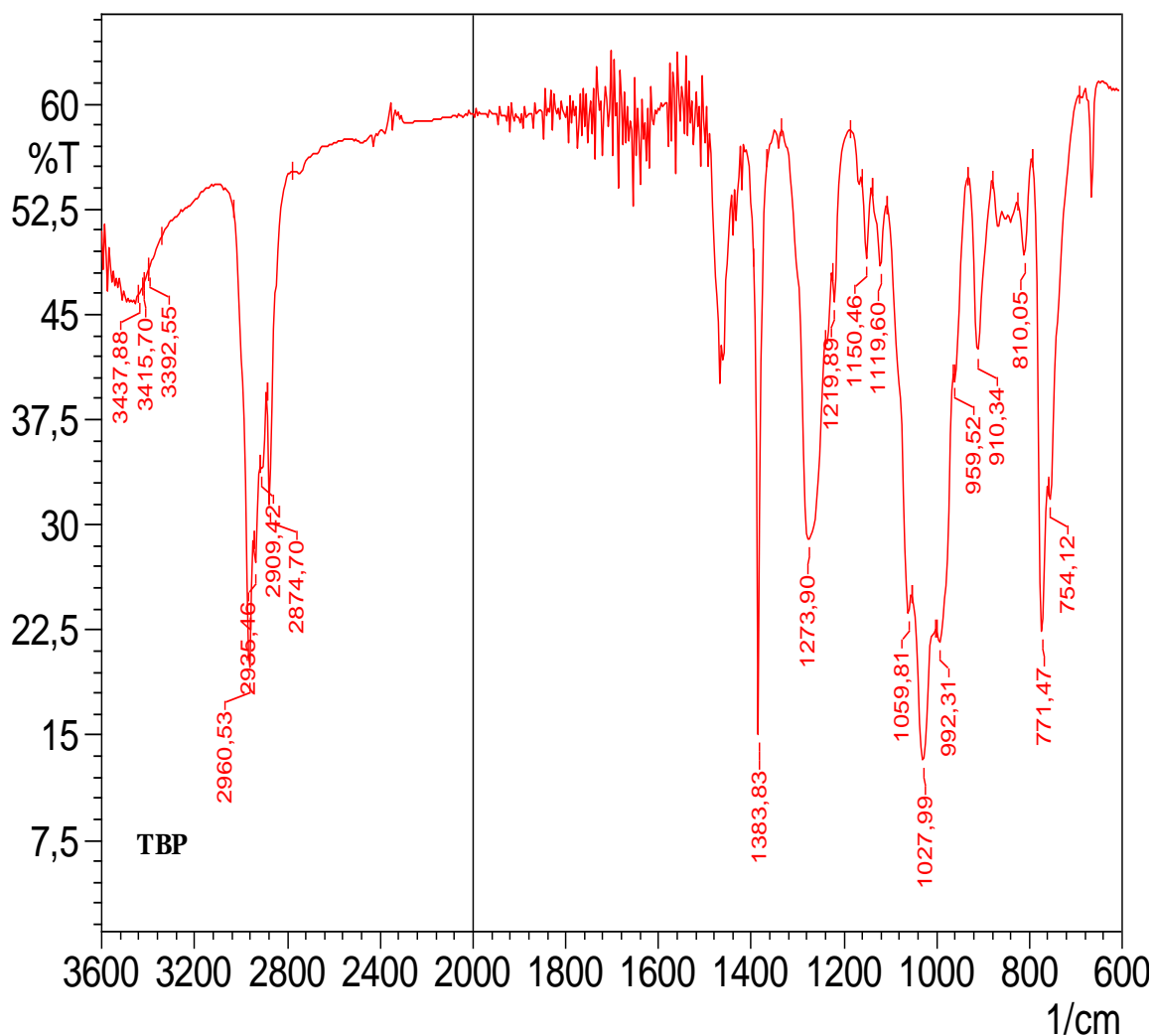


Figure IV.10 : Spectre infrarouge de la phase organique avant l'extraction du fer.

**CHAPITRE IV : ETUDE DE L'EXTRACTION DU FER APRES LA LIXIVIATION
DU MINERAL DE L'OUENZA.**

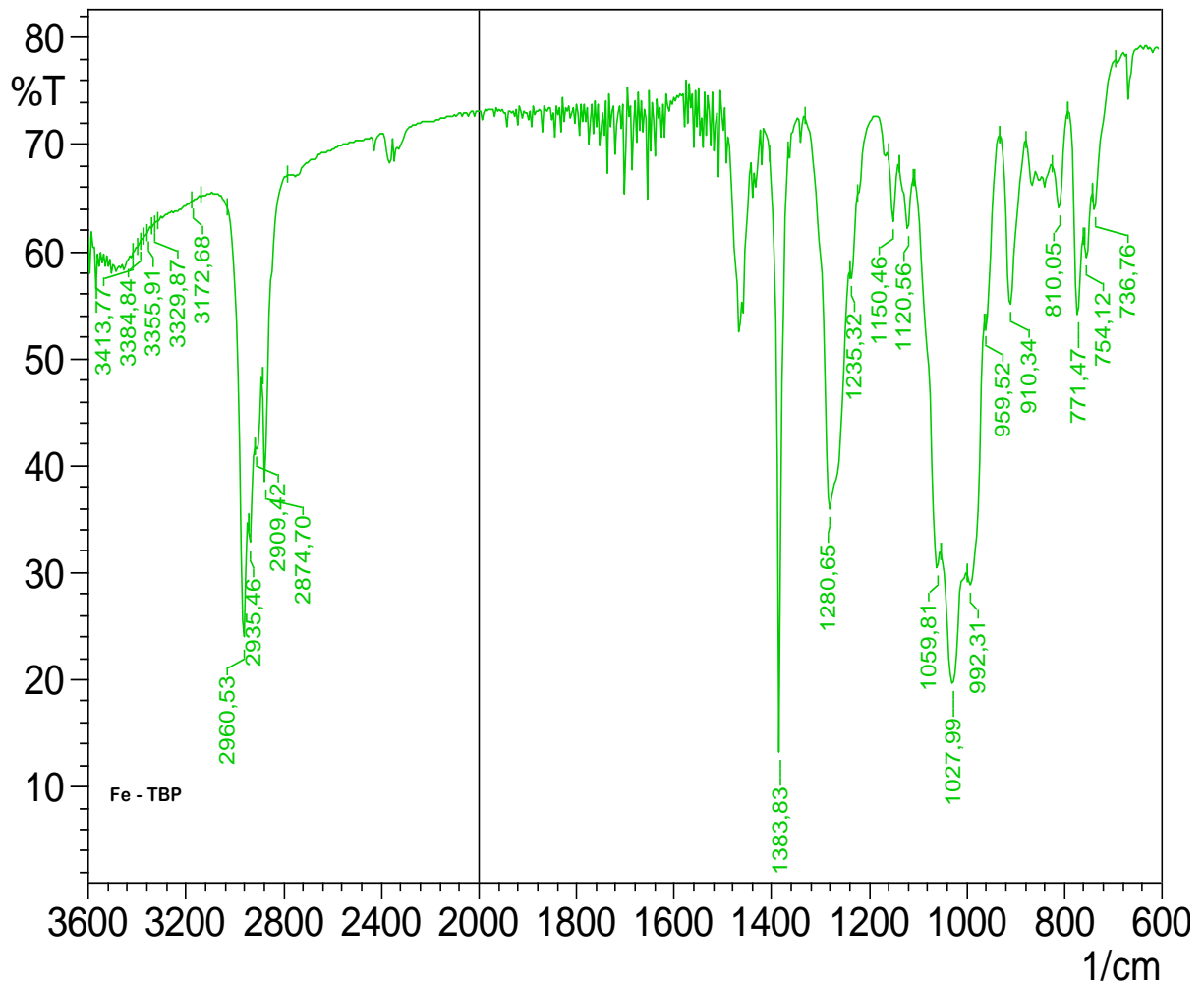


Figure IV.11 : Spectre infrarouge de la phase organique après l'extraction du fer.

**CHAPITRE IV : ETUDE DE L'EXTRACTION DU FER APRES LA LIXIVIATION
DU MINERAL DE L'OUENZA.**

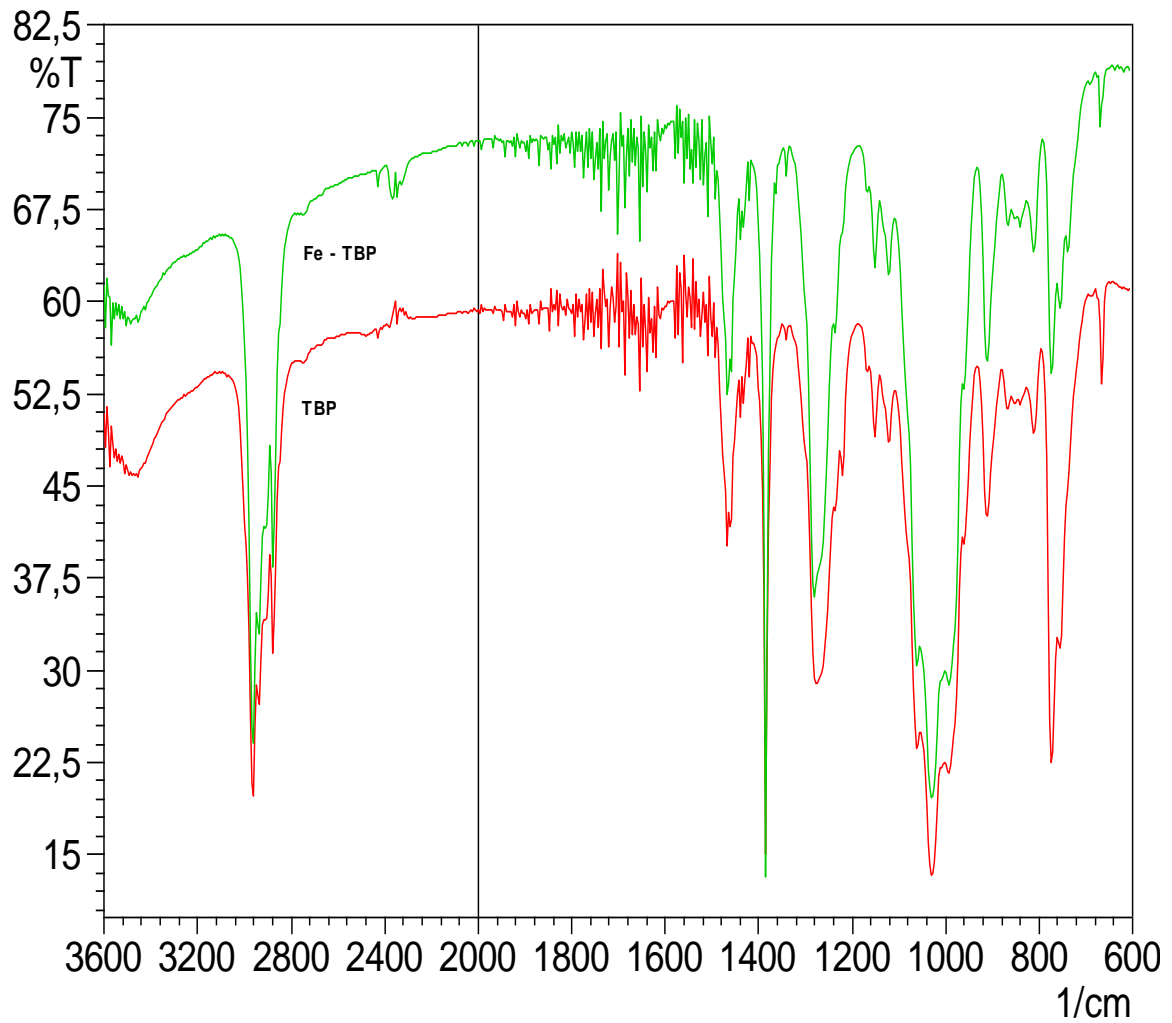


Figure IV.12 : Comparaison du Spectres infrarouge de la phase organique avant et après l'extraction de fer.

CHAPITRE IV : ETUDE DE L'EXTRACTION DU FER APRES LA LIXIVIATION DU MINERAL DE L'OUENZA.

Selon les résultats issus de l'étude par voie analytique (méthode des pentes) et spectroscopique (UV-Visible et Infrarouge), la structure possible du complexe TBP-Fer (III) est la suivante :

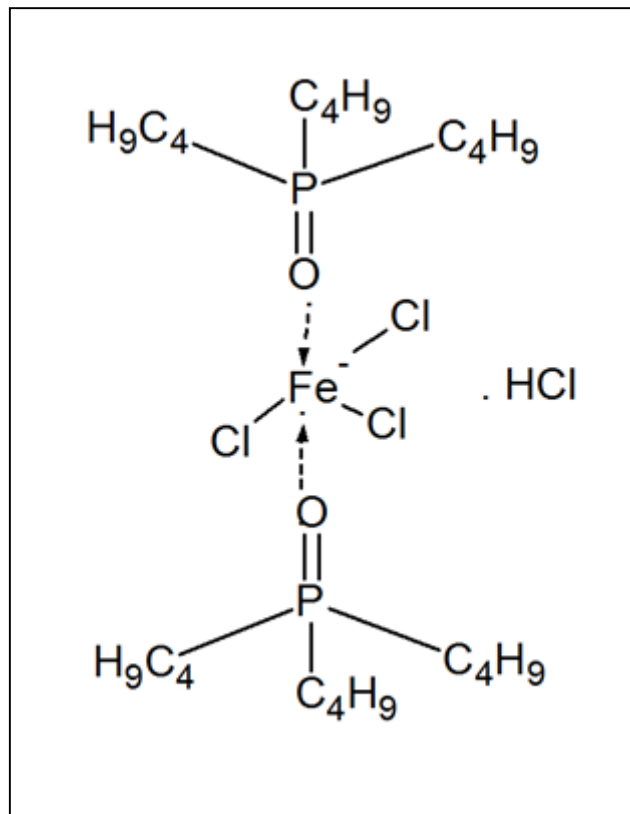


Figure IV.13 : La structure possible du complexe TBP-Fer (III).

CONCLUSION GENERALE

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'étude de la lixiviation de minerais de l'Ouenza avec l'acide chlorhydrique et l'extraction du fer (III) par l'extractant Tributylphosphate. Les principaux résultats auxquels nous avons abouti sont :

- ✓ D'après l'analyse du minerai par une spectrométrie de fluorescence X (XRF), le pourcentage massique de fer total dans le minerai est de 76.19%. La présence de Fe_2O_3 implique que le minerai est de type d'hématite.
- ✓ La dissolution de minerai du fer augmente avec l'augmentation de la concentration d'acide HCl, l'élévation de la température de la lixiviation, la vitesse d'agitation et avec la diminution de la taille des particules.
- ✓ Le pourcentage du fer (III) récupéré après 120 min de traitement du minerai sous les conditions optimales suivantes : Concentration de l'acide chlorhydrique de 12 mol.l⁻¹, température de réaction 80 °C, taille des particules 63µm, vitesse d'agitation 360 tr/min et rapporte solide/liquide (1g :100 ml) est de 97.6%
- ✓ la vitesse de dissolution du fer à 10 minutes du temps est très élevée et elle a continué de diminué avec le temps jusqu'à 120 min car elle est principalement liée à la dissolution de Fe_2O_3 .
- ✓ Le modèle du cœur rétrécissant (shrinking core) décrit bien la cinétique dans la zone de 10 à 120 minutes. L'énergie d'activation pour la dissolution du fer (III) est de 27,17 kJ/mol. Les résultats globaux des études de dissolution ont indiqué que la vitesse de dissolution est intermédiaire entre un contrôle par la diffusion et un contrôle purement chimique et l'ordre de réaction pour le processus de dissolution était le mécanisme du premier ordre.

Les résultats des études sur l'extraction par solvant du fer (III) à partir d'une solution de lixiviation à l'acide chlorhydrique contient environ 0,013 M de fer (III) par TBP dans du chloroforme, montrent que l'extraction d'ion métalliques a augmentée avec des concentrations croissantes de HCl, KCl et TBP. On constate que la composition des espèces extractibles est $\text{HFeCl}_4(\text{TBP})_2$ avec 5M HCl, 2M KCl et 3M TBP. Environ 98,57% du fer (III) a été extrait par TBP.

Cette étude est une première évaluation technique de valorisation des métaux, montre l'intérêt d'envisager la valorisation du fer (III) contenus dans le minerai de l'Ouenza en utilisant la technique de la lixiviation chimique et l'extraction par solvant.

- [1] Bounouala, M., Research and development of a technology for the treatment of copper iron ore in Ouenza, Thesis magisterium, University of Annaba, (1988), pp. 8.
- [2] Taleb, N.S., Contribution to the impact study of the exploitation of the iron ore deposit of the Ouenza mine on the environment, Thesis magisterium, Option.Pollution of ecosystems. Diagnosis and treatment methods, University of Annaba, 2012, pp. 24.
- [3] Ayadi, B., Characterization and choice of a Treatment of copper-iron ore Douamis (ouenza), Option: Management and valorization of mineral resources, thesis magister in mines, Badji Mokhtar University (Annaba), Algeria, 2010, pp. 4– 11.
- [4] McGraw Hill Encyclopedia of Sc. And Tech, McGraw Hill Inc, 1997, 8 th Ed, vol. 9, pp. 445–456.
- [5] Mishra, R.K. ; Rout, P.C. ; Sarangi, K. ; Nathsarma, K.C. Solvent extraction of Fe(III) from the chloride leach liquor of low grade iron ore tailings using Aliquat 336. *Hydrometallurgy*, 2011. 108(1) pp 93-99.
- [6] Belkhouche N E, M. Didi A, Villemin D. Solvent Extraction and Ion exchange, 2005, 23(5), 677-693, doi: 10.1081/SEI-200066290
- [7] Iadaden S. Microfluidic extraction of divalent metal cations by affinity membranes, University Mouloud Mammeri of Tizi-Ouzou, 2010, pp.8.
- [8] Pospiech B, Walkowiak W. Studies on iron(III) removal from chloride aqueous solutions by solvent extraction and transport through polymer inclusion membranes with D2EHPA, *J. Physicochem. Probl. Miner. Process*, 2010, 44, 195-204.
- [9] Lupi C, Pilone D. Reductive stripping in vacuum of Fe(III) from D2EHPA, *J.Hydrometallurgy*, 2000, 57(3), pp 201-207.
- [10] Jayachandran J, Dhake P M. Liquid-liquid extraction separation of iron(III) with 2- ethyl hexyl phosphonic acid mono 2 - ethyl hexyl ester. *Talanta*, 1997 Jul, 44 (7), 1285-1290.
- [11] Saji J, Reddy M L P. *Hydrometallurgy*, 2001. 61 (2), pp 81-87, doi: 10.1016/S0304-386X(01)00146-3.
- [12] Saji J, Prasada RT, Iyer C S P and Reddy M L P. Extraction of iron(III) from acidic chloride solutions by Cyanex 923. *Hydrometallurgy*, 1998, 49, pp 289-296.
- [13] Gupta B, Deep A, Singh V and Tandon S N. Recovery of cobalt, nickel, and copper from sea nodules by their extraction with alkylphosphines. *Hydrometallurgy*, 2003, 70, pp 121-129.
- [14] Alwayai C., Traitement hydrométallurgique de minerais cupro-cobaltifère du Katanga, D.E.A., Université de liège, 2006.

- [15] D. El Bar, Thèse Doctorat en sciences en Chimie Industrielle, Université Mohamed Khider – Biskra, Algérie (2016).
- [16] M. Jacob-Duliere, cours de métallurgie spéciale destiné aux étudiants de 5eme Mines de la faculté polytechnique de Mons, 1980-1981 ;
- [17] Mwepu wa Nzovu. Notes de cours de métallurgie générale destinées aux étudiants de deuxième graduat métallurgie, Faculté Polytechnique, UNIKOL, inédit, 2013-2014.
- [18] Blazy P., La Métallurgie extractive des métaux non ferreux, Société de l'industrie minérale, Saint Etienne, 1979.
- [19] Kashala Mpanga. Notes de cours de métallurgie des métaux non ferreux destinées aux étudiants de troisième graduat métallurgie, Faculté Polytechnique inédit, UNIKOL, 2014-2015.
- [20] Habashi F., Principles of Extractive Metallurgy, volume 2 Hydrometallurgy, Gordon and Breach, Science Publishers, New York, 1970.
- [21] Patrick Mbweb Katshil, Etude de la lixiviation en tas du minerai cupro-cobaltifère dans les mines de la Province du Katanga en République Démocratique du Congo, International Journal of Innovation and Applied Studies ISSN 2028-9324 Vol. 20 No. 2 May. 2017, pp. 575-588
- [22] Brierley, J., A., Brierley, " present and future commercial applications of biohydrometallurgy". Hydrometallurgy 59, pp 233-239, 2001.
- [23] Willy Kitobo Samson ' Dépollution et valorisation des rejets miniers sulfurés du KATANGA' « cas des tailing de l'ancien concentrateur de Kipushi ».
- [24] Rodriguez, Y., Ballester, M.L., Blazquez, F., Gonzalez, J.A., Munoz, J.A., 2003. New information on the chalcopyrite bioleaching mechanism at low and high temperature. Hydrometallurgy 71, pp 47-56.
- [25] Michel Bonan., Lixiviation de la chalcopyrite en milieu chlorure: contribution à l'étude de la cinétique et du mécanisme de la réaction, Université des sciences et technique, LILLE, 1998.
- [26] Zelikman, A., Voldman, G., and Belyaevskaya, L., (Theory of Hydrometallurgical Processes), Moscow: Metallurgy, 1983.
- [27] O. Levenspiel, Chemical Reaction engineering, 2nd Edition. J. Willy, New York, 1999.
- [28] Mayele Kima Nadège., Contribution à l'étude de récupération du cuivre et du cobalt contenus dans les résidus de lixiviation des usines de LWILU , TFE , inédit, UNILU, 2009.

- [29] Chaudruy, G.R., Sulka, L.B, and Das, R.P., 1985. Kinetics of bio-chemical leaching of sphalerite concentrate, *Metallurgical Transactions B* 16, pp 667-670.
- [30] Lochmann, J., Pedlik, M., 1995. Kinetics anomalies of dissolution of sphalerite in ferric sulfate solution. *Hydrometallurgy* 37, pp 89-96.
- [31] Hackl, R.P., Dreisinger, D., Peter, E., King, J.A., 1995. Passivation of chalcopyrite during oxidative leaching in sulfate media, *Hydrometallurgy* 39, pp 25-48.
- [32] Gomez, C., Blazquez, M.L., Ballester, A., 1999. Bioleaching of a Spanish complex sulphide ore-bulk concentrate. *Minerals Engineering* 12 (1), pp 93-106.
- [33] Sand, W., Gehrke, T., Jozsa, P.G., Schippers, A., 2001. (Bio)chemistry of bacterial leaching direct vs. indirect bioleaching. *Hydrometallurgy* 59, pp 159 – 175.
- [34] Lizama, H.M., Fairweather, M.J., Dai, Z., Allegretto, T.D., 2003. How does bioleaching start? *Hydrometallurgy* 69, pp 109 – 116.
- [35] Uryga, A., Sadowsky, Z., Grotowski, A., 2004. Bioleaching of cobalt from mineral products, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 38, pp 291 – 299.
- [36] https://file.scirp.org/pdf/JMMCE_2013072317162594.pdf
- [37] A.D.Souza , P.S.Pina , E.V.O. Lima, C.A. da Silva, V.A.leao, tres Marias, MG, Brazil Department of Metallurgical & Materials Engineering, Campus Morro do Cruzeiro, 2007.
- [38] Lasse Ahonen, Olli H. Tuovinen, FIN-02150 Espoo, Finland Department of Microbiology, Ohio State University, OH 43210-1292, USA 1994.
- [39] M.K.Jha, V.Kumar., India regional Institute of Technology, Jamshedpur 831014, India, 2000.
- [40] S.M. Javad Koleini, Valeh Aghzadeh, Ake Sandstrom, *Minerals Engineering* 24. Tehran, Iran. pp 381-386, 2001.
- [41] Alafara A. Baba, Folhan A. Adekola, *Hydrometallurgy* 101, pp 69-75, 2010.
- [42] Z.Chengolong, Z.Youcai, Guo cuixiang, Huang Xi, Li Hongjiang. *Hydrometallurgy* 90. pp 19-25, 2008.
- [43] R.Deaghan, M. Noaparast, M. Kolahdoozan .Leaching and Kinetic modeling of low-grade calcareous sphalerite in acidic ferric chloride solution. *Hydrometallurgy*. 05/2009.
- [44] Alafara A. Baba, Folhan A. Adekola, *Jornal of Saoudi Chemical Society* 2012.
- [45] Alafara A. Baba, Folhan A. Adekola,; *J. Appl. Sci. Environ. Manage.* March, 2007.
- [46] T.Yoshida MS Zinc Co., *Materials Transactions*, Vol. 44, No. 12, pp 2489-2493, 2003.
- [47] Felix W. Ntengwe. *The open Mineral Processing Jornal*, 3, pp 60-67, 2010.

- [48] Guo Zhao-hui, Pan Feng-kai, XIAO Xi-yuan, Zhang long, JIANG Kai-qi, trans .
Noferrous, Met. Soc. China 20, pp 2000-2005,2010.
- [49] Gu Yan, Zhang Ting-an, Liu Yan, Mu Wang-zhong, Zhang Wei-gugang, Dou Zhihe,
Jiang Xiao-li, trans. Noferrous, Met. Soc. China 20, pp 136-140,2010.
- [50] Santos, M.R.C, Hydrometallurgical treatment of Zinc concentrate by atmospheric direct
leach process. S.M.C. Is 2007.
- [51] M.K. Jha, Kumar, R.J. Singh, Resource, concervation and recycling 33, pp 1-22, 2001.
- [52] Reza Alizadeh, Freshteh Rashchi and Ehsan Vahidi, Doi: 10.1177/0734242X10372661
2011 29: 165, June 2010.
- [53] Rajko Z. Vracar, Natasa Vuckovic, Zelijko Kamberovic, Volume 70, issues 1-3, July, pp
143-151, 2003.
- [54] D. Moradkhani, M.Rasouli, D. Behnian, H. arjmandfar, P. Ashtari.' Selective zinc
alkaline leaching optimization and cadmium sponge recovery by electro winning from cold
filter cake (CFC) residue” Hydrometallurgy 115-116, pp 84-92, 2012.
- [55] Alafara A. Baba, Folahan A. Adekola, Olayide A. Arodola, Lateef Ibrahim, Rafiu
B.Bale, Malay K. Ghosh, Abdul R. Sheik. Simultaneous Recovery Of Total Iron And
Titanium From Ilmenite Ore By Hydrometallurgical Processing. Association of Metallurgical
Engineers of Serbia, Metall. Mater. Eng. Vol 18 (1) 2012 pp. 67-78.
- [56] Alafara A. Baba¹, Jeleel A. Monsuru², Daud T. Olaoluwa^{2,3}, Ayo F. Balogun¹, Yinusa
Abdulganiy, Enrichment Of A Nigerian Fayalite Ore By A Hydrochloric Acid Solution.
Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 52, 3, 2017, 572-578.
- [57] Felipe Legorreta G., Eleazar Salinas R., Leticia E. Hernandez C., Roman A. Hernandez
H., Eduardo Cerecedo S., Kinetics Study Of Iron Leaching From Kaolinitic Clay Using
Oxalic Acid, European Scientific Journal April 2015 edition vol.11, No.12 ISSN: 1857 –
7881 (Print) e - ISSN 1857- 7431.
- [58] Z. BENFETTOUMA, Thèse de Magister en Chimie, U. S. T. M. B, ORAN, Algérie
2015.
- [59] S. Azzoug¹, O. Arous, H. Kerdjoudj¹, extraction liquide-liquide et transport facilité du
plomb(II) et du cadmium(II) par le tributyl-phosphate et le tris-ethyl-hexyl phosphate, J. Soc.
Alger. Chim., 2010.
- [60] D. Meziane, Thèse Doctorat en Chimie Organique, U. M. M., Tizi-Ouzou, Algérie 2010.

- [61] K. Mouedden, mémoire de master : Extraction liquide-solide de l'ion cadmium par la résine Lewatit TP 208, 2014, Université de Tlemcen, Algérie.
- [62] J. Burgess, "Metal ions in solution ",(1978), J. Wiley Sons.
- [63] B. Guezzen, Thèse de Doctorat en Chimie Analytique & Environnement, Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie 2014.
- [64] M. Loncin, Opérations unitaires du Génie Chimique, Dunod, Paris, (1961).
- [65] E. Sabolova, S. Schlosser, J. Martak, Liquid-liquid equilibria of butyric acid in water plus solvent systems with trioctylamine as extractant, J. Chem. Eng. Data., 46, (2001),
- [66] G. M. Ritcey and A.W. Ashbook, " Solvent Extraction principles and Applications to process Metallurgy", Elsevier. Part I; (1984).
- [67] D. Barkat, Thèse Doctorat d'état, U. S. T. M. B, ORAN, Algérie, 2001.
- [68] H.Rehali, Thèse Doctorat en sciences en Chimie Industrielle, Université Mohamed Khider – Biskra, Algérie (20..).
- [69] Y. Traor, Thèse de Doctorat en Chimie, Université de Grenoble, France, 2012.
- [70] M. Ouahab, mémoire de master : Etude stoechiométrique de la réaction d'extraction du Nickel (II) par le mélange HSA / 1-octanol, Université Mohamed Khider – Biskra, Algérie, 2014.
- [71] A. Oubouzar, Thèse de Magister, USTHB-Alger, 1983.
- [72] N. M. Rice., H. M. N. H. Irving., M. A. Leonard., Nomenclature for liquid-liquid distribution (solvent extraction). Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 1993. 65(11): p. 2373-2396.
- [73] J. Rydberg, C. Musikas, GR. Choppin. Principles and Practices of Solvent Extraction. Marcel Dekker, INC. New York, Basel and Hong Kong. 1992.
- [74] F.Ghebghoub, Thèse Doctorat en sciences en Chimie Industrielle, Université Mohamed Khider – Biskra, Algérie (2012).A. AIDI, Thèse Doctorat en sciences en Chimie Industrielle, Université Mohamed Khider – Biskra, Algérie (2013).
- [75] H. BENALIA, Thèse Magister en Chimie Industrielle, Université Mohamed Khider – Biskra, Algérie 2012.
- [76] F. Adjel, Thèse Doctorat en Chimie, Université Mohamed Khider – Biskra, Algérie.
- [77] Mr Ait khaldoun Ibrahim,Thèse de Magister, Universite Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou,2011.
- [78] I.Belaid, Mémoire de Magister, Université de Ourgia, 8Avril 2001.

- [79] Z. Ykene, Transport facilité des cations Zn^{2+} et Cd^{2+} à travers une membrane liquide supportée (MLS) et une membrane polymère plastifiée (MPP), Mémoire de Magister en Chimie de l'Environnement, Université de Tizi-Ouzou, p.9, 2011.
- [81] A. Aidi, Thèse Doctorat en sciences en Chimie Industrielle, Université Mohamed Khider – Biskra, Algérie (2013).
- [82] M. Bouzgou, Thèse Magister en Chimie Industrielle, Université Mohamed Khider – Biskra, Algérie 20.
- [83] E. Jääskeläinen, E. Paatero, *Hydrometallurgy*, 55, 181-200, 2000.
- [84] M. Attou, Thèse de Magister 'Contribution à l'étude systématique de la synthèse, la dégradabilité et la caractérisation du TBP', USTHB, (1986).
- [85] J. Wiley and Sons "Handbook of Solvents", publications, New York, 631, (1983).
- [86] A. Azzouz, M. Attou, L. Seridi, A. Berrak. Le phosphate de Tri-butyle et la technologie nucléaire. Ed. OPU, Alger, (1984), 19-23.
- [87] C. Lorrain, Extraction liquid-liquide, *Techniques de l'ingénieur*, J 33, 2755, (1983).
- [88] R K. Biswas, D. A Begum, *Hydrometallurgy* 50, 153 (1998)
- [89] R K. Biswas, D. A Begum, *Hydrometallurgy* 54, 1 (1999).
- [90] R K. Biswas, D. A Begum, *Hydrometallurgy* 60, 81 (2001).
- [91] G. P. Demopoulos, G. Pouskouleli, *Can. Metall. Q.* 28, 13 (1989).
- [92] F. T. Principe, G. P. Demopoulos, *JOM* 51(12), 34 (1999).
- [93] K. K. Sahu, R P. Das, *Metall. Trans. B* 31B, 1169 (2000).
- [94] T. Hirato, Z. Wu, Y. Yamada, H. Majima, *Hydrometallurgy* 28, 81 (1992).
- [95] I. Jayachandran, P. M. Dhadke, *Talanta* 44, 1285 (1997).
- [96] S. Yu, I. Chen, *Hydrometallurgy* 22, 183 (1989).
- [97] N. Miralles, A. M. Sastre, E. Figuerolas, M. Martinez, *Hydrometallurgy* 31, (1992).
- [98] J. Gray, M. J. Price, I. E. Fittock, Operation of Cobalt Purification Pilot Plant Value adding through Solvent Extraction, D. C. Shallcross, R Paimin, L. M. Privic, Eds., Univ. Melbourne, 1, 703 (1996).
- [99] M. T. Naik, P. M. Dhadke, *J. Chem. Eng. Data* 44, 1037 (1999).
- [100] M. T. Naik, P. M. Dhadke. *Ind. 1. Chem.*, 38A, 518 (1999).
- [101] A. Sandhibigraha, P. V. R. Bhaskara Sarma, V. Chakravorty, *Scan. 1. Metall* 25(3), 135 (1996).

- [102] A. Sandhibigraha, P. V. R. Bhaskara Sarma, V. Chakravortty, *Solv. Extr. Res. Dev. Jpn.* 7, 93 (2000).
- [103] Sanghamitra Pradhan, Niharbala Devi, Sujata Mishra, Separation of copper and iron from chloride media using Cyanex 921 in kerosene, *J. Cent. South Univ.* (2014) 21: 1752–1755, DOI: 10.1007/s1177101421203
- [104] I.M. Ahmed, Solvent Extraction Separation Study of Fe(III) from Sulphate Medium by Cyanex 272 in kerosene, *Arab Journal of Nuclear Science and Applications*, 46(5), (48-55) 2013.
- [105] F. M. Doyle, *Hydrometallurgy* 29, 527 (1992).
- [106] A. J. Monhemius, L. A. C. Teixeira, G. Thorsen, "The Precipitation of Hematite from Iron loaded Versatic acid by Hydrolytic Stripping" in *Hydrometallurgical Process Fundamentals*, R. G. Bautista, Ed., Plenum Press, p647 (1985).
- [107] A. J. Monhemius, "Precipitation of Metal Values from Cationic Extractants" in *MINTEK 50, Proc. Int. Conf On Mineral Science and Technology*, L. F. Hayghton, Ed., Council of Mineral Technology, Randburg, South Africa, p599 (1985).
- [108] Y. Konishi, T. Kawamura, S. Asai., *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 2888 (1993).
- [109] Y. Konishi, T. Kawamura, S. Asai., *Metall. Trans. B*, 25B, 165 (1994).
- [110] M. I. Stefanokis, A. 1. Monhemius, *Hydrometallurgy* 15, 113, (1985).
- [111] M. I. Stefanokis, A. 1. Monhemius, *Hydrometallurgy* 19, 187 (1987).
- [112] A. 1. Monhemius, X. Vu, S. B. Dougill, "Continuous Hydrolytic Stripping of Iron from Versatic acid using Formic acid Solutions" in *Solvent Extraction in Process Industries*, D. H. Logsdail, M. 1. Slater, Eds., Elsevier Applied Science, London, Vol. 1, p202 (1993).
- [113] I. Shibata, Y. Kurihara, *Kagaku Kogaku Ronbunshu* 18, 521 (1992).
- [114] I. Shibata, M. Ohtomo, M. Tanaka, *Kagaku Kogaku Ronbunshu* 19, 214 (1993).
- [115] T. Sato, T. Nakamura, M. Ikeno, *Hydrometallurgy* 15, 209 (1985).
- [116] T. Sato, T. Nakamura, *Proc. Int. Solv. Extr. Conf ISEC '71, The Hague*, Vol. 1, Soc. Chem. Ind., London, p238 (1971).
- [117] S. Yu, I. Chen, *Hydrometallurgy* 22, 183 (1989)
- [118] H. Specker, M. Z. Cremer, *Anal. Chem.* 167, 110 (1959).-
- [119] K. K. Sahu, R. P. Das, *Metall. Trans. B* 28B, 181 (1997).
- [120] B. R. Reddy, P. V. R. Bhaskara Sarma, *Hydrometallurgy* 43,299 (1996)
- [121] P. G. Thornhill, E. Wigstol, G. Van Weert, *I. Met.* 23(7), 13 (1971).

- [122] E. Narita, H. Takeuchi, H. Ichikawa, T. Odagawa, T. Okabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56, 1832 (1983).
- [123] M. Watanabe, S. Nishimura, US Patent 4,177,119 (1979).
- [124] A. R. Burkin, "Extractive Metallurgy of Nickel" in *Critical Reports 0/1 Applied Chemistry*, Vol. 17, John Wiley & Sons, New York, p98 (1987).
- [125] W. P. C. Duyvesteyn, B. P. Sabacky, D. E. V. Verhulst, P. G. West Sells, T. M. Spittler, A. Vince, I. R. Burkeholder, B. I. P. M. Huls, US Patent 6,375,923 (2002).
- [126] Man-Seung Lee;*, Kyoung-Ju Lee and Young-Joo Oh, Solvent Extraction Equilibria of FeCl₃ from Hydrochloric Acid Solution with Alamine336, *Materials Transactions*, Vol. 45, No. 7 (2004) pp. 2364 to 2368.
- [127] H. Matsuyarna, K. Nakamura, Y. Miyake, M. Teramoto, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31,2103 (1992).
- [128] T. Sekine, H. Honda, Y. Zeniya, *Inorg. Nucl. Chem.* 38, 1437 (1976).
- [129] R. K. Biswas, M. A. Habib, N. C. Dafedar, *Hydrometallurgy*, 28, 119 (1992).
- [130] I. Yarnamura, Y. Ornoto. S. Sata, T. Hiyarna, US Patent 3,622,269 (1971).
- [131] Y. I. Mikarni, N. M. Iyatoni, US Patent 5,489,423 (1996).
- [132] Y. Matsumoto, I. Hayashi, US Patent 5,051,187 (1991).
- [133] El Dessouky S I, El-Nadi Y A, Ahmed I M, Saad E A and Daoud J A. Solvent extraction separation of Zn(II), Fe(II), Fe(III) and Cd(II) using tributylphosphate and cyanex 921 in kerosene from chloride medium *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, February 2008, 47 (2), 177–183.
- [134] Magdalena Bartkowska, Magdalena Regel-Rosocka, Jan Szymanowski* extraction of zinc(ii), iron(iii) and iron(ii) with binary mixtures containing tributyl phosphate and di(2-ethylhexyl)phosphoric acid or cyanex 302. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 36 (2002) 217-224
- [135] Man-Seung Lee;*, Gwang-Seop Lee and Keun Yong Sohn, Solvent Extraction Equilibria of FeCl₃ with TBP, *Materials Transactions*, Vol. 45, No. 6 (2004) pp. 1859 to 1863.
- [136] Sato T. Liquid-liquid Extraction of Iron (III) from Hydrochloric Acid Solutions by Tributyl Phosphate, *J. Shigen-to-Sozai*, 2002, 118 (9), 612-616.
- [137] F. I. Alguacil, S. Amer, *Hydrometallurgy* 15, 337 (1986).
- [138] F. I. Alguacil, S. Amer, A. Luis, *Hydrometallurgy* 18, 65 (1987).

- [139] 1. Chen. S. Yu, H. Liu, X. Meng, Z. Wu, Hydrometallurgy 30,401 (1992).
- [140] P. Mahi, N. T. Bailey, Hydrometallurgy 13,293 (1985).
- [141] D. Juan, A. Pereles, "Ecological Treatment of Waste Production from Hydrometallurgy", in Hydrometallurgy '94, Chapman and Hall, London, pl123 (1994).
- [142] Z. Wu, S. Yu, Nonferrous Met. Chin. Soc. Met. 40 (2),72 (1988).
- [143] U. Kerney, Erzmetall., 43(5), 195 (1990).
- [144] Khoudour.D, Meddahi. R & Evtekhov .V.D. International Journal of Earthquake Engineering and Geological Science (IJEEGS), Vol. 6, Issue 3, Oct 2016, 1-10
- [145] Taleb. N.S., Contribution à l'étude d'impact de l'exploitation du gisement ferrifère de la mine de l'Ouenza sur l'environnement thèse de magistère , Université Badji Mokhtar Annaba.2012.
- [146] Chain R., 2006. Influence des travaux de forage et de tir sur la stabilité des talus et des gradins des mines a ciel ouvert (cas: mine de fer de l'Ouenza), Thèse doctorat d'état. Université Badji Mokhtar (Annaba). Algérie. 145p.
- [147] Abdelouafi.B.A et Rechachi.S., Caractérisation et choix d'une méthode de traitement de minerai de fer sidéritique de l'Ouenza- Tébessa, mémoire de Master UNIVERSITE LARBI TEBSSI –Tebessa 2015-2016
- [148] Mahendra Kumar Trivedi, Gopal Nayak, Shrikant Patil*, Rama Mohan Tallapragada and Omprakash Latiyal Studies of the Atomic and Crystalline Characteristics of Ceramic Oxide Nano Powders after Biofield Treatment Trivedi et al., Ind Eng Manage 2015, 4:2
- [149] Alafara, A. Baba; Adekola, F.A; Mesubi, M.A. and Bale, R.B. (2003) J. Chem Soc. of Nigeria. Vol..28 part 1, 40 – 44.
- [150] Dutrizac, J.E. and MacDonald, C (1983) Min. Sci. Engineering, vol. 6, pp59–68
- [151] Zuo-Mei Jin, Warren W. and Henein, H. (1984) Metall. Trans. B. Vol. 15B, pp5 –12.
- [152] Alafara, A. Baba; Adekola, F A; Folashade, A O (2005) J. Appl. Sci. Environ. Mgt. Vol. 9 (3) 15 – 2
- [153] Onyedika Gerald*, Nwoko Christopher, Oguarah Ayebatonworio, Ogwuegbu Martin Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 2013, 1, 153-15
- [154] J. Li et. al: Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol. 19, 2009, p. 751-755.

- [155] A. A. Baba, A. A. Folahan, A. A. Olayide, I. Lateef, B. B. Rafiu, K. G. Malay and R. S. Abdul, "Simultaneous Recovery of Total Iron and Titanium from Ilmenite Ore by Hydrometallurgical Processing," *Metallurgical and Materials Engineering*, Vol. 18, No. 1, 2012, pp. 67-78.
- [156] Levenspiel, O., 1972. *Chemical reaction engineering*. Willey, New York 2nd. Pp: 359-368.
- [157] O. Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering," 3rd Edition, John Wiley and Sons Inc., New York, 1999, pp. 566-582.
- [158] H. Su, H. Liu, F. Wang, X. Lu and Y. Wen, "Kinetics of Reductive Leaching of Low-Grade Pyrolusite with Molar Alcohol Wastewater in H₂SO₄," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Vol. 18, No. 5, 2010, pp. 730- 735.
- [159] Alafara A. Baba; Adekola, F A; Lawal, A J.. Investigation of Chemical and Microbial Leaching of Iron ore in Sulphuric acid *J. Appl. Sci. Environ. Manage.* March, 2007 Vol. 11 (1) 39 – 44
- [160] E.A. Abdel-A al, kinetics of sulfuric acid leaching of low-grad zinc silicate ore. *Hydrometallurgy* 55, 274-254, 2000.
- [161] L. Meddour-Boukhobza, M.A. Didi, (Recovery of heavy metals by organophosphorus extractants and their synergistic mixture. Determination of the complexes) *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (3) (2013) 338-347.
- [162] Lee M S, Lee K J and Oh Y J. Solvent extraction equilibria of FeCl₃ from hydrochloric acid solution with Alamine336, *Materials Transactions*, 2004, 45 (7), 2364–2368.
- [163] Saji J, Reddy M L P. *Hydrometallurgy*, 2001. 61 (2), 81-87, doi: 10.1016/S0304-386X(01)00146-3
- [164] Man-Seung L, Gwang-Seop L and Keun Y S. Solvent extraction equilibria of FeCl₃ with TBP. *Materials Transactions*, 2004, 45 (6), pp. 1859 to 1863.
- [165] El Dessouky S I, El-Nadi Y A, Ahmed I M, Saad E A and Daoud J A. Solvent extraction separation of Zn(II), Fe(II), Fe(III) and Cd(II) using tributylphosphate and CYANEX 921 in kerosene from chloride medium *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, February 2008, 47 (2), 177–183.
- [166] Pietro C, Tilde de C, Daniela C, Domenico L, Lorena T and Vincenzo T L. *Colloid and Polymer Science*, February 2015, 293(2), 597–603, doi: 10.1007/s00396-014-3439-x

[167] Zhanga G, Chena D, Weia G, Zhaoa H, Wanga L, Qia T, Menga F and L. Menga, Extraction of iron (III) from chloride leaching liquor with high acidity using tri-n-butyl phosphate and synergistic extraction combined with methyl isobutyl ketone, *J. Separation and Purification Technology*, 2015, 150, 132–138.

[168] Jide Ige, M.S Akanni, M.K Morakinyo and O. Owoyomi. A Kinetic Study Of The Leaching Of Iron And Manganese From A Nigerian Tantalite-Columbite Ore. *Journal of applied sciences*, 2005, 5 (3): 496-502.