

REPUBLICQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

8/96

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : *METALLURGIE*

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

Récupération de l'étain à partir

du fer blanc par lixiviation

alcaline

Proposé et dirigé par :

Mr A. DAIMELLAH

Etudié par :

AISSANI DJAMEL

PROMOTION :
Septembre 1996

E.N.P 10 , Avenue Hassen Badi - EL-HARRACH - ALGER

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : METALLURGIE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

Récupération de l'étain à partir

du fer blanc par lixiviation

alcaline

Proposé et dirigé par :

Mr A. DAIMELLAH

Etudié par :

AISSANI DJAMEL

PROMOTION :
Septembre 1996

E.N.P 10 , Avenue Hassen Badi - EL-HARRACH - ALGER

REMERCIEMENTS

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Je remercie vivement tous ceux qui m'ont aidé et contribué à ce que ce travail soit mené à terme, et sans lesquels ce travail n'aurait certainement pas abouti, notamment:

- Le promoteur Mr A. DAIMELLAH.
- Mr CHITROUB
- Mon frère AISSA (ARZEW)

Je voudrais également remercier tous les enseignants du département de métallurgie de l'école nationale polytechnique pour leur contribution à ma formation .

Ainsi que les membres du jury qui ont bien voulu m'honorer de leur présence et apprécier ce travail.

SOMMAIRE

Introduction	1
Chapitre 1 : Généralités	
1.1 Généralités sur le fer blanc	2
1.1.1 Définition du fer blanc	2
1.1.2 Principales utilisations	2
1.1.3 Propriétés	2
1.1.4 Fabrication du fer blanc	3
1.1.4.1 L'acier	3
1.1.4.2 Etamage	4
1.1.4.3 Refusion	4
1.1.4.4 Passivation	8
1.1.4.5 Huilage	8
1.1.5 Procédés de récupération de l'étain	8
1.1.5.1 Chloration	9
1.1.5.2 Electrolyse alcaline	9
1.1.5.3 Procédés mécaniques et thermiques	9
1.1.5.4 Lixiviation alcaline	10
1.2 Généralités sur la lixiviation	11
1.2.1 Lixiviation acide	11
1.2.2 Lixiviation biologique	12
1.2.3 Lixiviation en tas	12
1.2.4 Lixiviation sous-pression	13
1.2.5 Lixiviation alcaline	13
1.3 Théorie de la lixiviation alcaline	13
1.3.1 Principe de la lixiviation alcaline	13
1.3.2 Mécanisme réactionnel de la lixiviation alcaline	14
1.3.3 Processus diffusionnel	15
1.3.4 Flux de lixiviation	17
1.4 Conditions optimales de lixiviation	19
1.4.1 Influence de l'agitation et de la concentration de NaOH	19
1.4.2 Influence de la température et de l'oxydant	22
Chapitre 2: Techniques expérimentales	
2.1 Dispositif expérimental.....	25
2.1.1. Bain alcalin.....	25

2.1.2 Dispositif de chauffage et controle de la température	26
2.2 Mode opératoire.....	28
2.2.1 Matériau utilisé.....	28
2.2.2 Préparation des plaques	28
2.2.3 Lavage des plaques.....	31
2.2.4 Disposition des plaques dans le bain.....	31
2.2.5 Opération de filtrage	32
2.2.6 Opération d'évaporation	32
2.2.7 Opération de précipitation	32
2.2.8 Opération de filtrage	32
2.2.9 Opération de lavage	33
2.2.10 Opération de filtrage sous pression	33
2.2.11 Séchage de la poudre	34
2.2.12 Observation au microscope optique	35
2.2.13 Séchage de précipité	35
2.2.14 Réduction d'oxyde d'étain	35
2.2.15 Détermination de la taille moyenne des grains d'oxyde	36
2.2.16 Détermination de la courbe intensité-potentiel du fer blanc.....	37
2.2.17 Détermination de la courbe intensité-potentiel du fer blanc désétamé	40
Chapitre 3 : Résultats et interprétation	
3.1 Présentation de la poudre d'hydroxyde d'étain	43
3.2 Présentation de la poudre d'oxyde d'étain	47
Chapitre 4 : Conclusion	55
Annexes	
Bibliographie	

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Parmi les méthodes de récupération de l'étain à partir du fer blanc à l'échelle industrielle, la méthode d'obtention de l'étain par lixiviation alcaline est celle qui reste parmi les mieux adaptées pour la récupération d'une grande quantité.

La place de choix que détient la lixiviation alcaline est liée d'une part aux caractéristiques qu'elle confère au métal obtenu entre autres le facteur économique. Le mécanisme de lixiviation de l'étain à partir du fer blanc dans une solution d'hydroxyde de sodium n'est pas entièrement connu car ce sont des recherches qui ont été faites à l'échelle industrielle.

Une partie de ces études a été faite pour déterminer les conditions optimales de la lixiviation et on a poursuivi le travail en étudiant le mécanisme de récupération.

L'étude a été effectuée aux laboratoires de Métallurgie et de Génie l'Environnement.

Le mémoire consiste en une revue bibliographique sur le sujet suivi d'une partie présentant les différentes techniques expérimentales, et d'une partie présentant les résultats obtenus et leur analyse.

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE 1

Pour bien comprendre le phénomène de récupération de l'étain à partir du fer blanc, il est nécessaire de donner un aperçu sur le fer blanc et sur la lixiviation alcaline.

1.1 GENERALITES SUR LE FER BLANC

1.1.1 DEFINITION DU FER BLANC

Le fer blanc est une mince feuille d'acier, d'une épaisseur inférieure à 50 centièmes de millimètre, recouverte d'étain pur sur ses deux faces.

Le fer blanc est caractérisé par sa résistance mécanique, son aptitude à la déformation, sa soudabilité et le bel aspect de l'étain. C'est aussi un produit peu coûteux.

1.1.2 PRINCIPALES UTILISATIONS

On utilise le fer blanc dans la fabrication des boîtes qui servent d'emballage à une grande quantité de produits alimentaires, et d'une multitude d'objets qui doivent être solides, légers et résistants à la corrosion.

1.1.3 PROPRIETES :

La feuille d'acier doux utilisée comme base au fer blanc est très ductile, ainsi le fer blanc peut être cintré, étiré, plié et subir des déformations sévères sans risque de rupture .

La couche d'étain est très adhérente, le revêtement se prête aisément aux déformations de son support, il protège l'acier contre la corrosion, et résiste à l'attaque chimique par les aliments et les produits qui sont emballés dans les boîtes en fer blanc.

1.1.4 FABRICATION DU FER BLANC

1.1.4.1 L'ACIER

Les feuilles ou les bandes utilisées pour la fabrication du fer blanc sont en acier THOMAS.

La composition de l'acier de base varie suivant le procédé d'élaboration, et le pays d'origine, mais elle est généralement comprise dans les limites suivantes :

Carbone -----	0,04 à 0,12%
Soufre -----	0,015 à 0,05%
Phosphore -----	0,015 à 0,06%
Cuivre -----	0,020 à 0,20%
Manganèse -----	0,20 à 0,60%
Silicium -----	traces à 0,08%

1.1.4.2 ETAMAGE

La couche d'étain est de 0,4 à 2 u d'épaisseur, elle est déposée par immersion dans un bain d'étain en fusion (fer blanc étamé à chaud), ou par dépôt électrolytique dans une solution contenant des sels d'étain (fer blanc électrolytique).

Ce dernier procédé permet d'obtenir une couche d'étain plus régulière et d'épaisseur différente sur les deux faces.

Désignation	Taux moyen d'étain (g/m ²)	Taux minimal d'étain (g/m ²)
Etamage égal		
E1	05,6	04,9
E2	11,2	10,5
E3	11,8	15,7
E4	22,4	20,2
Etamage différentiel		
E3/1	16,8 et 5,6	11,7 et 4,5
E4/1	22,4 et 5,6	20,2 et 4,5
E4/2	22,4 et 11,2	20,2 et 9,5

Tableau 1: Taux d'étain dans le fer blanc[1]

1.1.4.3 REFUSION

L'étain déposé sur la bande est terne et mat, pour lui donner un aspect brillant, la bande est chauffée à 300°C puis refroidie rapidement.

Cette opération engendre la formation d'une couche de composé intermétallique FeSn_2 selon le diagramme d'équilibre Fe-Sn (figure 1) de 0,10u d'épaisseur qui apporte une bonne adhérence au revêtement sur l'acier de base .Dans la (figure 2) sont représentées les différentes microstructures métallurgiques existants dans le fer blanc.

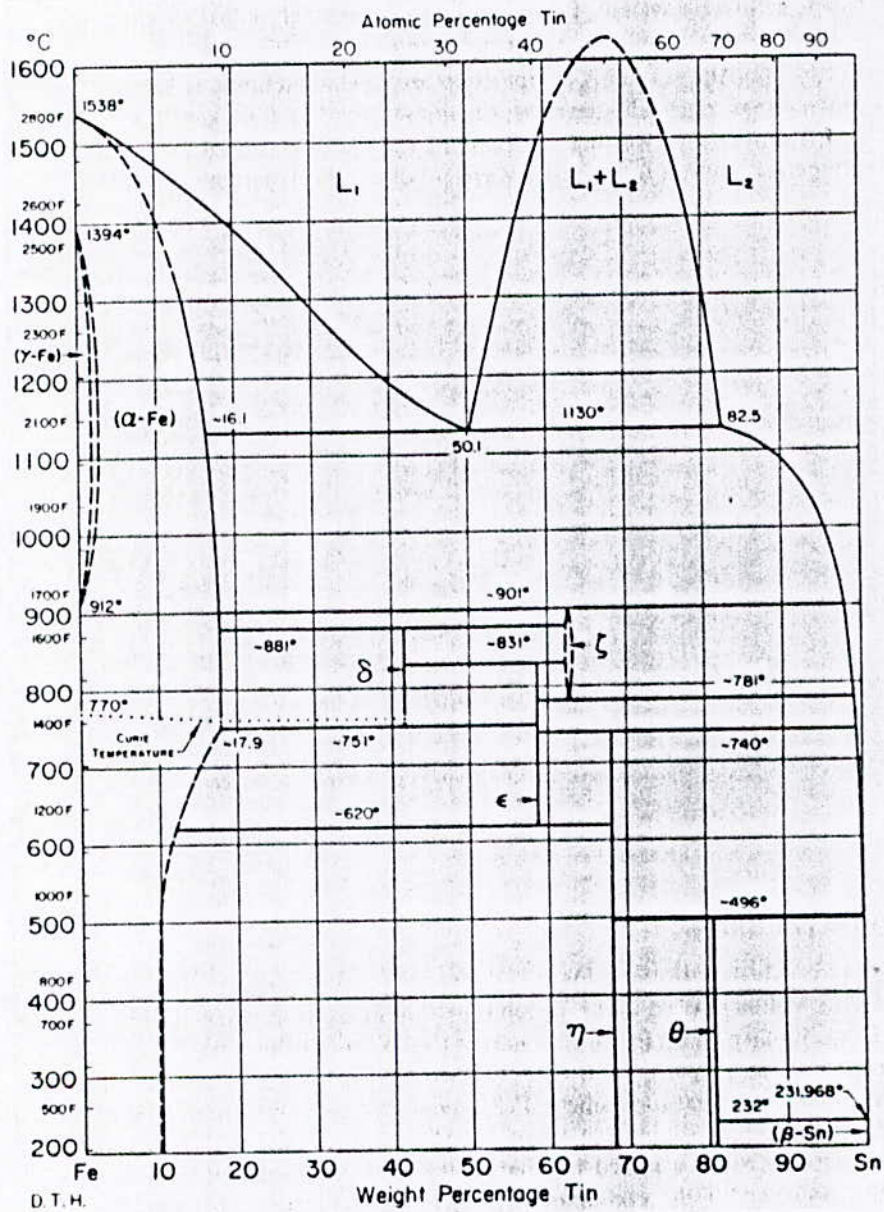


Figure 1: Diagramme d'équilibre du fer-étain [1]

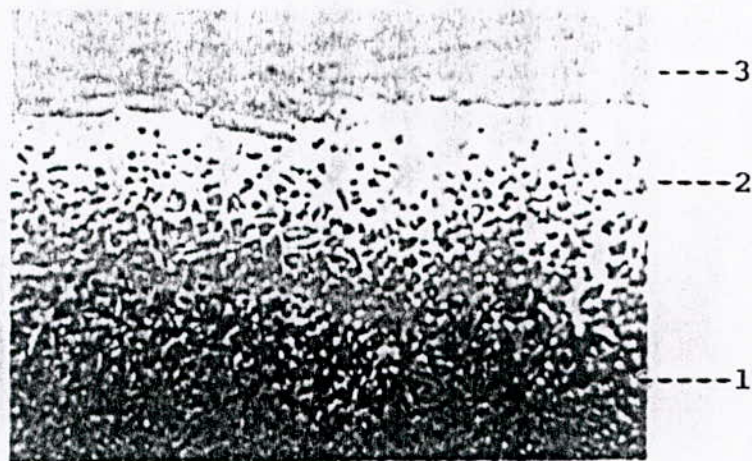


Figure 2: Microstructure d'une coupe transversale du fer blanc (attaque au pical, grossissement horizontal 2000; vertical 20000) [1].

D'après la figure 2 on distingue les 3 principales couches formant le fer blanc :

- 1- acier de base.
- 2- composé intermétallique.
- 3- étain.

1.4.4.4 *PASSIVATION:*

Un film d'oxyde mince et transparent de $0,02\mu$ d'épaisseur est formé sur la surface par moyen chimique ou électrochimique.

Le but est d'éviter un jaunissement de la surface du fer blanc et faciliter la tenue des revêtements.

1.1.4.5 *HUILAGE*

Il est nécessaire de huiler la bande pour réduire les dommages causés par les abrasions, faciliter la manipulation lors de la transformation du fer blanc et obtenir des vernissages ou impressions corrects. On dépose généralement un film de $0,05\mu$ d'épaisseur.

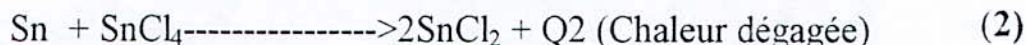
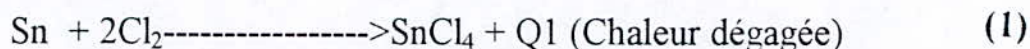
1.1. PROCÉDE DE RECUPERATION DE L'ETAIN

Les méthodes de récupération de l'étain à partir du fer blanc citées dans la littérature sont les suivantes :

- La chloruration
- L'électrolyse alcaline
- Les procédés mécaniques et thermiques
- La lixiviation alcaline

1.1.5.1 CHLORURATION

On utilise du chlore gazeux sec à froid. Les réactions de chloruration sont les suivantes:



On évite la vapeur d'eau pour ne pas avoir le FeCl_3 . La réaction de chloruration se produit dans un réaction sous une pression de huit dixième à deux atmosphères (2 Atm), et à haute température. L'étain est récupéré selon la réaction suivante:



1.1.5.2 ELECTROLYSE ALCALINE

L'anode utilisée dans l'électrolyse est constituée de déchets de fer blanc, la cathode est en acier. Les deux électrodes plongées dans un électrolyte alcalin (NaOH , Na_2CO_3).

L'étain est récupéré sur la cathode comme dépôt pulvérulent.

1.1.5.3 PROCEDES MECANIOUES ET THERMIOUE

Les différents procédés mécaniques et thermiques utilisés dans la récupération de l'étain sont:

- Le chauffage des déchets de fer blanc dans un dispositif fermé contenant de la vapeur d'eau à 350°C , ce qui permet de fusionner l'étain et de faire passer le fer sous forme d'oxyde de fer (FeO)

- Les déchets sont plongés dans un bain de plomb fondu, ce qui permet de former l'alliage PbSn à 5% d'étain. En soufflant de l'air dans cet alliage les oxydes PbO et SnO₂ se forment et flottent à la surface du bain. Par fusion réductrice dans un creuset du mélange des deux oxydes PbO et SnO₂, on obtient l'alliage de soudure.

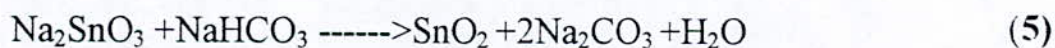
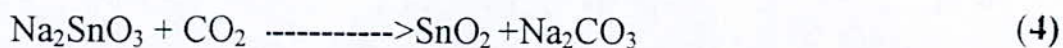
- On introduit dans un tambour tournant contenant du sable et de la sciure de bois les déchets de fer blanc. En chauffant le tambour à une température de 150 à 170°C et en tournant ce tambour, l'étain se sépare du fer blanc sous l'effet des chocs thermomécaniques. Ces procédés sont utilisés pour des déchets de fer blanc ayant des couches d'étain épaisses.

1.1.5#LIXIVIATION ALCALINE

Après la lixiviation alcaline des déchets de fer blanc (2.3.2), l'étain est obtenu à partir de la solution de stannate de sodium (Na₂SnO₃) d'après la réaction(3) en utilisant trois procédés différents

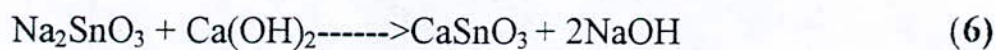
* Procédé CO₂

On souffle le gaz CO₂ ou NaHCO₃ dans la solution de stannate de sodium, l'étain va précipiter sous forme de SnO₂ selon les réactions suivantes:



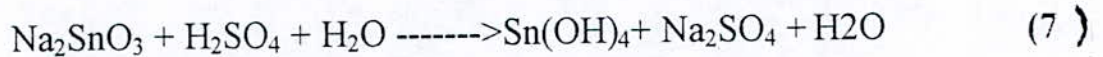
* Procédé Ca(OH)₂

En ajoutant Ca(OH)₂ dans la solution stannate de sodium l'étain va précipiter sous forme de CaSnO₃ selon la réaction suivante:



* Procédé H₂SO₄

En ajoutant de l'acide sulfurique à la solution de stannate, l'étain va précipiter sous forme de Sn(OH)₄, selon la réaction suivante:



1.2 GENERALITES SUR LIXIVIATION

La lixiviation est un procédé qui a pour but de dissoudre, dans une solution, un ou plusieurs constituants d'un matériau solide en faisant intervenir, ou pas, réaction chimique .

Les procédés de lixiviation peuvent être groupés en:

- Lixiviation acide
- Lixiviation sous-pression
- Lixiviation biologique
- Lixiviation en tas
- Lixiviation alcaline

1.2.1 LIXIVIATION ACIDE

Ce type de lixiviation est utilisé pour les minerais pauvres, ce qui nécessite un traitement de très grandes quantités de matériaux pour en retirer des produits valorisables.

L'acide sulfurique est l'agent le plus employé, souvent à faible concentration.

Si l'attaque à l'acide sulfurique est suffisamment sélective, c'est en général ce procédé qui est utilisé, par contre s'il y a présence de (carbonates) calcaire ou de dolomie, l'utilisation du procédé devient prohibitive.

L'utilisation de l'acide chlorhydrique et de l'acide nitrique pose des problèmes.

Tout en étant de bons dissolvants de beaucoup d'oxydes ou d'autres composés métalliques ils sont chers ; et une génération de l'acide est souvent nécessaire.

1.2.2 LIXIVIATION BIOLOGIQUE

Depuis la fin de la première guerre mondiale, des bactéries autotrophes ont été isolées, elles trouvent leur source d'énergie dans le soufre élémentaire, l'anhydride sulfureux ou le thiosulfate. Ces bactéries utilisent le carbonate de l'anhydride carbonique pour l'édification de leur organisme.

Au point de vue de la lixiviation biologique, l'important est de savoir qu'il existe des bactéries qui oxydent soit les sulfures, soit le fer ferreux, et qui survivent en milieu relativement acide, créant ainsi les conditions de solubilité d'un certain nombre de sulfates métalliques.

L'exploitation de l'énergie vitale de ces bactéries permet de fabriquer l'acide sulfurique et le sulfate ferrique nécessaires à la lixiviation d'un certain nombre de minéraux sulfurés et oxydes.

1.2-3 LIXIVIATION EN TAS

Le traitement ne coûte qu'un éventuel concassage pour rendre le minerai plus accessible à la petite quantité de réactif dispersé dans l'eau d'arrosage des tas. Il s'agit d'opérations lentes, qui peuvent durer plusieurs semaines ou plusieurs mois. Elles se terminent par un lavage à l'eau pure.

1.2.4 LIXIVIATION SOUS-PRESSION

La vitesse et l'équilibre des réactions chimiques sont fortement influencés par la température et la pression.

L'hydrométallurgie utilise des solutions aqueuses, dont la température limite est le point d'ébullition et la pression est la pression atmosphérique.

Si une température supérieure à la température normale d'ébullition est nécessaire pour qu'une réaction ait lieu ou se fasse avec une vitesse suffisante, l'utilisation d'un autoclave devient nécessaire.

Les autoclaves utilisés pour réaliser ces opérations sont fabriqués en matériaux résistants à la corrosion.

La lixiviation sous-pression peut s'effectuer en milieu acide aussi bien qu'en milieu alcalin.

1.2.5 LIXIVIATION ALCALINE

D'une manière générale, les métaux sont beaucoup plus solubles en milieu acide qu'en milieu basique, malgré ce comportement on trouve un certain nombre de métaux, soit de caractère amphotère, soit de valence élevée, qui ont tendance à former des anions solubles en milieu basique. On a exploité cette propriété pour extraire ou récupérer ces métaux.

1.3 THEORIE DE LA LIXIVIATION ALCALINE

1.3.1 PRINCIPE DE LA LIXIVIATION ALCALINE

Le processus de la lixiviation alcaline est basé sur les principes suivants :

- La lixiviation peut être définie comme un processus de diffusion. La vitesse de dissolution du métal est proportionnelle à la concentration en réactif, la température du bain, l'aire de la surface de ce solide et la vitesse de diffusion à travers la couche de solution adjacente à la surface solide.

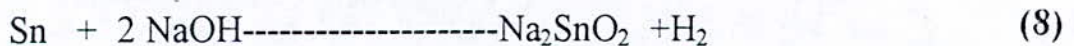
- Dans le cas d'une lixiviation sous-pression (présence d'oxygène), la vitesse d'oxydation est directement proportionnelle à l'aire de la surface du solide et à la pression partielle de l'oxygène.
- L'épaisseur de la couche de diffusion influe sur la vitesse de lixiviation, car l'agitation de la solution réduit l'épaisseur de la couche de diffusion et augmente la vitesse de lixiviation.

Le coefficient de diffusion diminue avec l'augmentation de la viscosité, cette augmentation est causée, soit par une grande densité, soit par une grande concentration des boues.

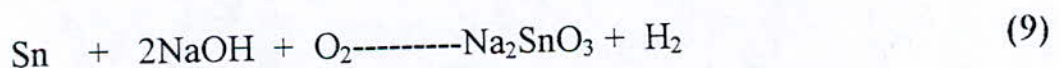
1.3.2 MECANISME REACTIONNELS DE LA LIXIVIATION ALCALINE

Dans ce procédé les déchets de fer blanc sont traités à chaud par une solution de soude caustique en présence d'un oxydant, il résulte de cette attaque du stannate de sodium et éventuellement des sels de plomb.

La réaction chimique est la suivante :



Puisque le dégagement d'hydrogène diminue la vitesse de lixiviation, on ajoute l'oxygène comme oxydant:



On peut utiliser d'autres oxydants comme $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, PbO , MnO_2 , NaNO_3 , etc.

Si l'on utilise le PbO comme oxydant, la réaction chimique est la suivante:



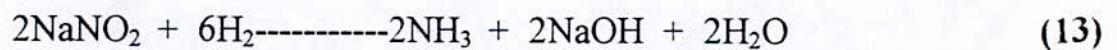
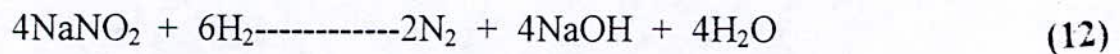
Dans le cas de NaNO_2 , on a deux étapes :

Dans la première étape, on a la dissociation de NaNO_3 suivant:



L'oxygène formé va participer dans la réaction de formation de stannate de sodium selon la réaction chimique (2).

Le nitrate de sodium va réagir avec l'hydrogène selon l'une des deux réactions suivantes:



1.3.3 *PROCESSUS DIFFUSIONNEL*

La lixiviation est un ensemble de processus complexes hétérogènes qui sont de nature physique, chimique ou les deux à la fois.

Le processus de diffusion passe en réalité par les étapes suivantes:

- Transport diffusionnel vers la surface du solide à travers la solution.
- Transport diffusionnel du réactif à travers la couche du produit solide de la réaction.
- Phénomène à l'interface:
 - Adsorption du réactif .
 - Réaction chimique.
 - Désorption des produits.
- Diffusion des produits à partir de l'interface .

Transport diffusionnel des produits de la réaction à travers la couche du liquide adjacente à la surface de la phase solide. La vitesse de lixiviation est la quantité du solide passant dans la solution par unité de temps. Elle est fonction de certains facteurs, notamment la température, la concentration en réactif (NaOH) et la nature de l'oxydant s'il y a lieu, cette vitesse varie de façon continue et peut être représentée par la loi suivante (la première loi de Fick)

$$V = dc/dt = -J.S \quad (14)$$

où:

J: est le flux de lixiviation, c'est à dire la quantité du solide lixivié passant en solution.

unité de temps et unité de surface du solide.

c: concentration des réactifs.

t: le temps de diffusion.

S: surface du solide

1.3.4 FLUX DE LIXIVIATION

Le processus de lixiviation évolue en passant par les trois principales étapes suivantes :

- Transport de masse des éléments réagissant, de la solution vers la surface de solide.
- Réaction chimique entre réactif et solide,
- diffusion des produits solubles de la réaction de la surface vers le volume du solide.

Le flux de diffusion J_A ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$) des espèces diffusant dans la direction x à travers la couche de la solution adjacente à la surface solide obéit à la première loi de Fick.

$$J_A = -D_A \frac{dc_A}{dx} \quad (15)$$

D_A : coefficient de diffusion

dc_A/dx : gradient de concentration dans le sens x .

Le coefficient de diffusion D_A varie avec la température selon :

$$D_A = D_0 \cdot \exp (-Q / R T) \quad (16)$$

où:

D_0 : est une constante

Q : est l'énergie d'activation de la diffusion.

R : constante des gaz parfaits

T : température.

L'équation (8) peut être exprimée comme suit :

$$J_A = - (C_L - C_S) / E \quad (17)$$

Où :

C_L : est la concentration en A dans le volume liquide .

C_S : est la concentration en A au niveau de l'interface solide-liquide.

E : est l'épaisseur de la couche de diffusion spécifique de chaque solution.

Il est impossible de mesurer l'épaisseur de la couche de diffusion, pour cela on est amené à combiner le rapport D_A / E en un seul coefficient K_m appelé coefficient de transfert de masse.

L'équation (10) devient:

$$J_A = K_m (C_L - C_S) \quad (18)$$

1.4 CONDITIONS OPTIMALES DE LIXIVIATION

D'après les études qui ont été faites dans le cadre de la récupération de l'étain par voie alcaline à partir des déchets de fer blanc, une optimisation des conditions de la lixiviation a été établie. [3]

1.4.1 *INFLUENCE DE L'AGITATION ET DE LA CONCENTRATION DE NaOH*

En mesurant la lixiviation de la fraction d'étain en fonction du temps pour une solution normale et une solution sursaturée en NaOH, on constate qu'il n'y a pas une différence notable entre ces deux solutions. Ce ci est dû au fait que la technique utilisée (mesure de l'épaisseur) ne permet pas de mettre en évidence que l'excès de NaOH permet à une partie de l'étain de précipiter selon la réaction :



Par conséquent la courbe qui correspond à une concentration de 5g/l de NaOH devrait être largement au dessous de celle qui correspond à 1g/l.

Le temps de lixiviation pour la température ambiante est de 5 heures.

La figure 3 montre que l'agitation accélère légèrement la réaction de lixiviation.

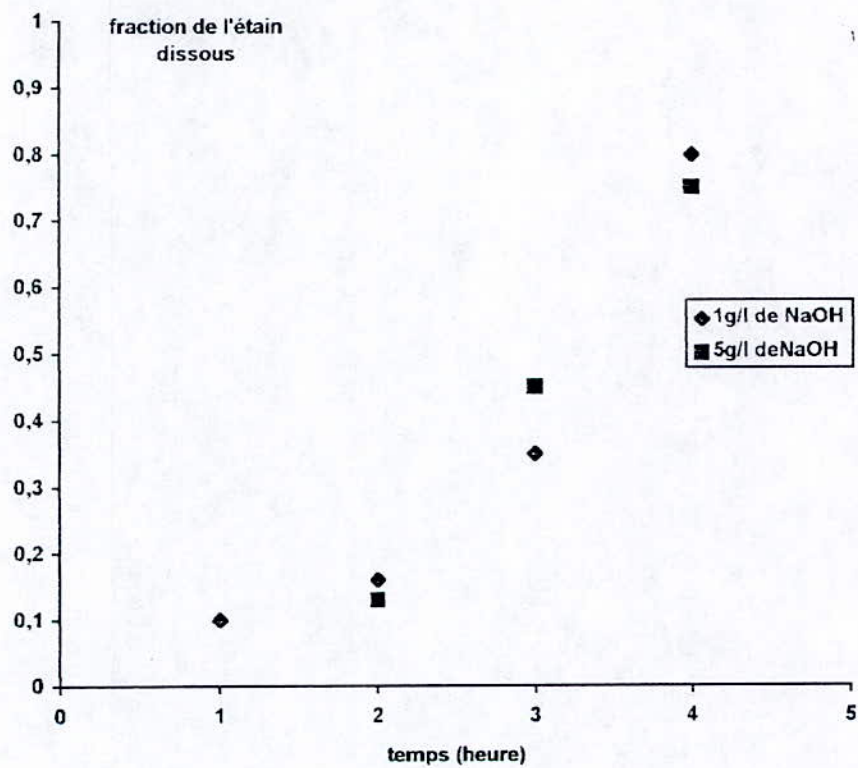


Figure 3: Variation de la fraction d'étain dissous en fonction du temps sans agitation à $T = 25^{\circ}\text{C}$. [3]

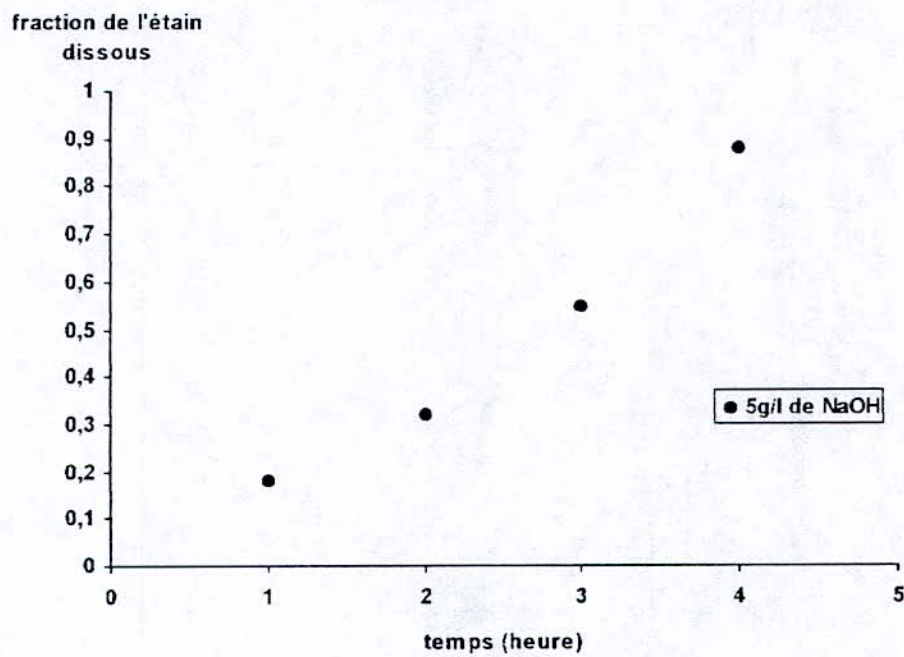
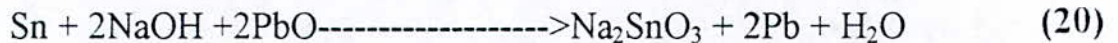


Figure 4: variation de la fraction d'étain dissoute en fonction du temps avec agitation à $T = 25^{\circ}\text{C}$ [3]

1.4.2 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DE L'OXYDANT:

D'après la figure 5 on constate que la température diminue le temps de lixiviation. Ceci est dû au fait que la température augmente le coefficient de diffusion de l'étain.

La figure 6 représente la variation de la fraction du temps en présence d'un oxydant comme PbO. La lixiviation complète est obtenue pour un temps d'environ deux minutes. L'addition d'un oxydant change la réaction de lixiviation, elle devient avec PbO comme suit:



La présence de l'oxydant évite la formation d'hydrogène qui gêne le contact entre le solvant et l'étain au niveau de la surface de la plaque.

En conclusion les paramètres optimaux de la lixiviation alcaline de l'étain à partir des déchets de fer blanc sont:

- * Solution sursaturée en NaOH
- * Température de lixiviation voisine de 90°C.
- * Addition d'un oxydant comme PbO

Avec ces paramètres optimaux, on obtient une vitesse de lixiviation de 0,014 g/min

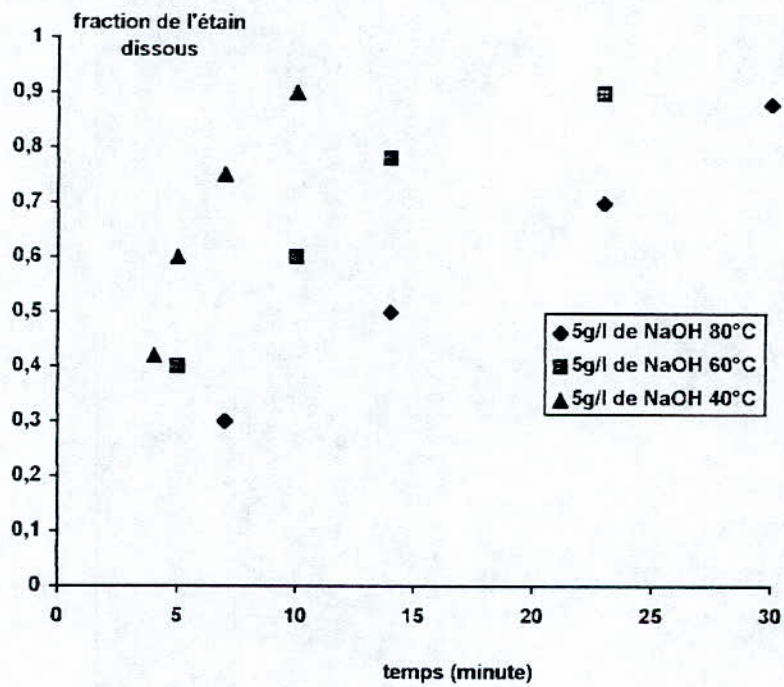


Figure 5: variation de la fraction d'étain dissous en fonction du temps avec agitation. Solution sursaturée 5g/l de NaOH pour des températures de 40, 60 et 80°C [3]

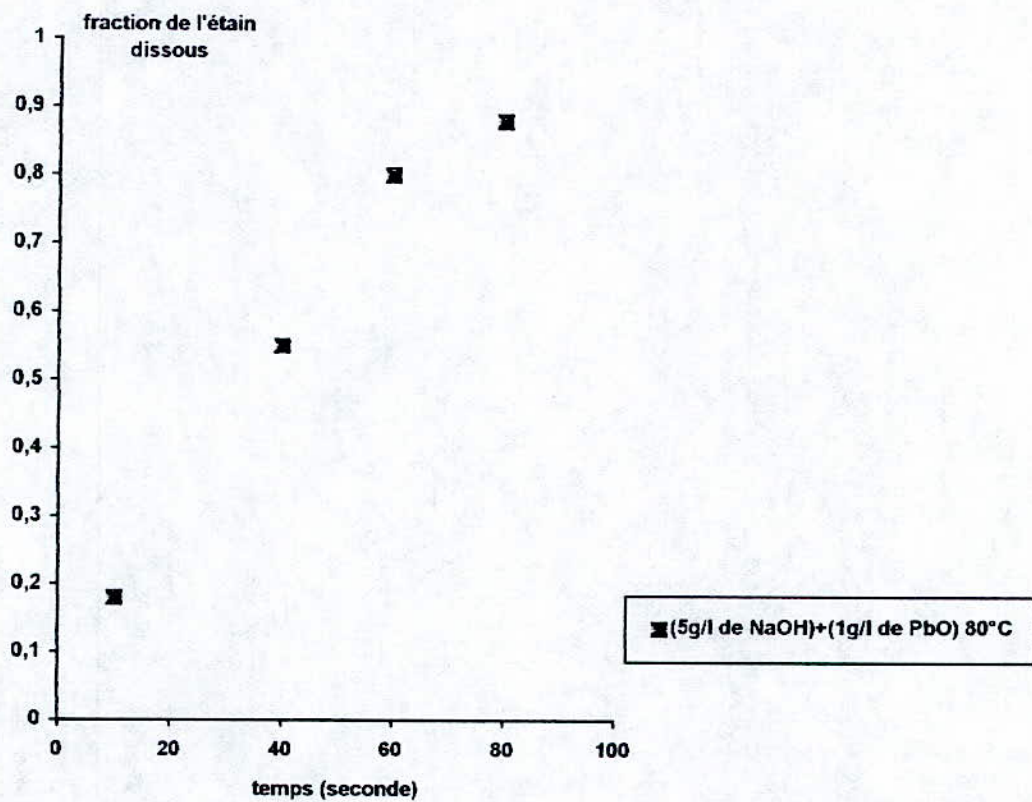


Figure 6: variation de la fraction d'étain dissous en fonction du temps avec agitation en présence de 1g/l de PbO. [3]

CHAPITRE 2

PARTIE EXPERIMENTALE

L'ensemble du matériel nécessaire et les techniques expérimentales utilisées dans cette étude sont présentés dans ce chapitre.

2.1 **DISPOSITIF EXPERIMENTAL**

La récupération de l'étain par la lixiviation alcaline nécessite la préparation d'un bain de lixiviation alcalin, une plaque chauffante avec agitateur magnétique, un thermomètre ou thermocouple, des filtres, four...etc.

2.1.1 **BAIN ALCALIN**

Le bain alcalin utilisé pour la lixiviation est une solution aqueuse de 5 g/l de NaOH et en ajoutant 1 g/l de PbO comme oxydant.

2.1.2 DISPOSITIF DE CHAUFFAGE ET LE CONTROLE DE LA TEMPERATURE

Le chauffage du bain de lixiviation est assuré par un agitateur magnétique chauffant, le maintien à la température désirée est réalisé à l'aide d'un bain thermostaté.

le contrôle de la température est assuré par un thermocouple digital plongé dans le bain.

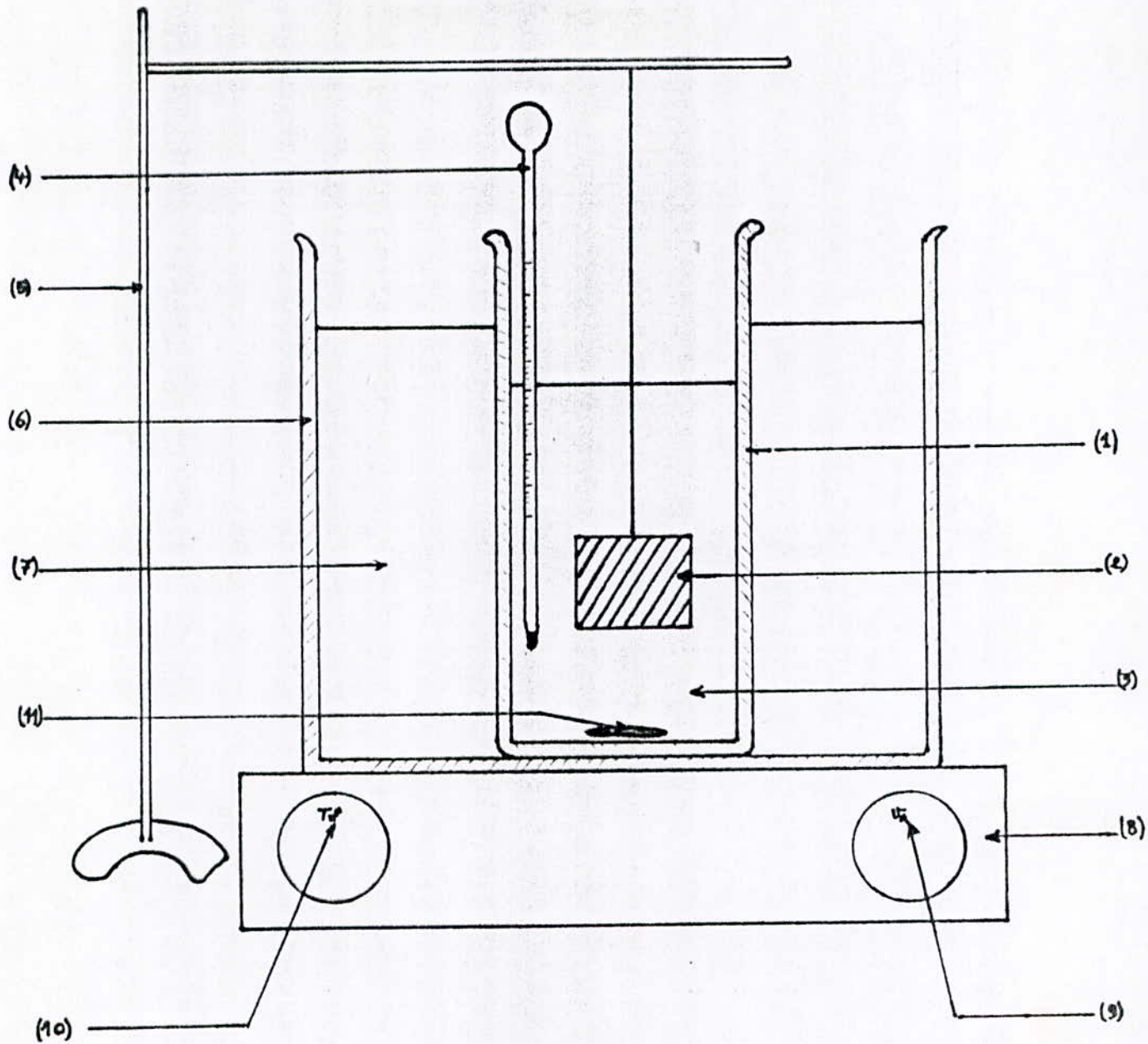


Fig. (17) : Montage de la manipulation de lixiviation de l'étain.

(1) : Récipient en Pyrex pour la lixiviation
(2) : Plaque de fer blanc
(3) : Agent lixiviant : solution de NaOH
(4) : Thermomètre
(5) : Pied
(6) : Bac métallique

(7) : Eau
(8) : Plaque chauffante + agitateur
magnétique
(9) : Réglage de la vitesse d'agitation
(10) : Réglage de la température
(11) : Barreau magnétique.

2.2 MODE OPERATOIRE

2.2.1 MATERIAU UTILISE

On a utilisé le fer blanc avec vernis importé des Etats Unis par l'Entreprise Nationale des Emballages Métalliques `` E.M.B `` dont les caractéristiques sont les suivantes:

- Epaisseur de la plaque $e = 0,26$ mm.
- Taux d'étain d'une face = $2,8$ g / m²
- Le revêtement organique de type polytéréphtalate.

2.2.2 PREPARATION DES PLAQUES

La préparation des plaques s'est faite en deux étapes:

La première étape : dans cette étape, nous avons effectué plusieurs essais afin d'éliminer le revêtement organique sur la plaque du fer blanc.

Les différents essais sont résumés dans le tableau suivant:

type d'essai	résultat obtenu
Essai mécanique (polissage)	élimination du revêtement organique accompagné d'une couche d'étain.
Essai d'élimination par chauffage - direct - à 100°C dans l'eau	dégradation de la plaque . revêtement non éliminé
Essai de frottement avec coton imbibé de dissolvant pour vernis à ongle	le revêtement organique est éliminé.

TABLEAU 2 : Différents essais d'élimination du revêtement organique sur
le fer blanc. [5]

Deuxième étape: cette étape consiste à préparer les plaques du fer blanc pour leur utilisation ultérieure.

Les plaques sont découpées en petits morceaux de 4×4 cm permettant de récupérer théoriquement 0,0089 g d'étain.

Puisque les conditions optimales déterminés $\{ 1.4 \}$ pour la lixiviation alcaline sont pour une plaque (la vitesse de lixiviation est de 0,014 g / minute) on a procédé à plusieurs essais afin de mettre au point les conditions de lixiviation pour une quantité importante.

Le tableau 3 donne les différentes quantités des produits nécessaires pour la récupération d'étain d'après le calcul théorique pour un litre de solution de soude.

solution de soude(litre)	nombre de plaques (nécessaires)	volume de H ₂ SO ₄ (d=1,84 concentré à 98%) en ml
1	827	12,25

Tableau 3 : Bilan theorique de récupération.

Pour chaque expérience on a utilisé 150 plaques de 4×4 cm du fer blanc.

2.2.3: LAVAGE DES PLAQUES

On a nettoyé à l' aide d'un coton imbibé d'alcool les plaques afin d'éliminer les huiles et les graisses provenant d'opération d'huilage, ainsi que les marques de mains, pour que la solution soit en contact direct avec la couche d'étain.

2.2.4 DISPOSITION DES PLAQUES DANS LE BAIN ALCALIN

Afin de permettre une lixiviation assez rapide, on a immergé dans le bain alcalin 10 plaques de fer blanc pour chaque opération.

Ces plaques sont espacées entre elles pour qu'il y ait un bon contact entre la solution et la couche d'étain.

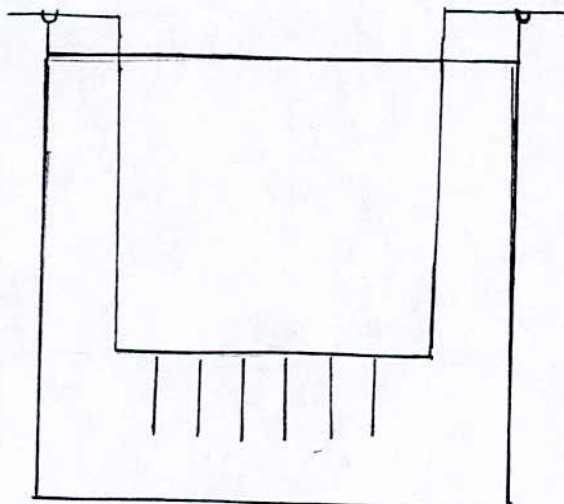


FIGURE 8 : Disposition des plaques dans le bain.

2.2.5 *OPERATION DE FILTRAGE (Après la lixiviation).*

Pour la filtration on choisit un papier filtre qu'on dispose dans un entonnoir en verre. On met l'entonnoir garni de son filtre dans l'anneau d'un support, en plaçant en dessous un bêcher propre. L'opération est réalisée avec précaution afin d'éviter toute perte éventuelle.

2.2.6 *OPERATION D'EVAPORATION*

Puisque le volume de la solution est relativement grand, on l'a réduit en évaporant afin de faciliter la suite de travail.

2.2.7 *OPERATION DE PRECIPITATION*

En ajoutant l'acide sulfurique à la solution, on aura une précipitation. Cette opération est réalisée avec précaution à l'aide d'une pipette.

2.2.8 *OPERATION DE FILTRAGE (Après précipitation).*

Pour séparer le précipité de la solution, on fait une filtration en choisissant un papier filtre qu'on dispose dans un entonnoir en verre.

On met l'entonnoir garni de son filtre dans l'anneau d'un support en plaçant en dessous un bêcher propre.

2.2.9 OPERATION DE LAVAGE

A l'aide d'une eau distillée, la poudre est lavée puis de nouveau filtrée afin d'éliminer toutes traces de NaOH d'impuretés.

2.2.10 OPERATION DE FILTRATION SOUS-PRESSION

Cette opération est effectuée essentiellement dans le but d'éliminer toute l'eau retenue entre les grains de la poudre, après l'opération de lavage. Le montage réalisé pour cette opération est illustrée dans la figure 9.

L'élimination de toute l'eau est réalisée grâce au vide crée dans l'erenmeyer, la pression atmosphérique chasse le liquide (l'eau) à travers les pores du filtre, tandis que la poudre se trouve retenue.

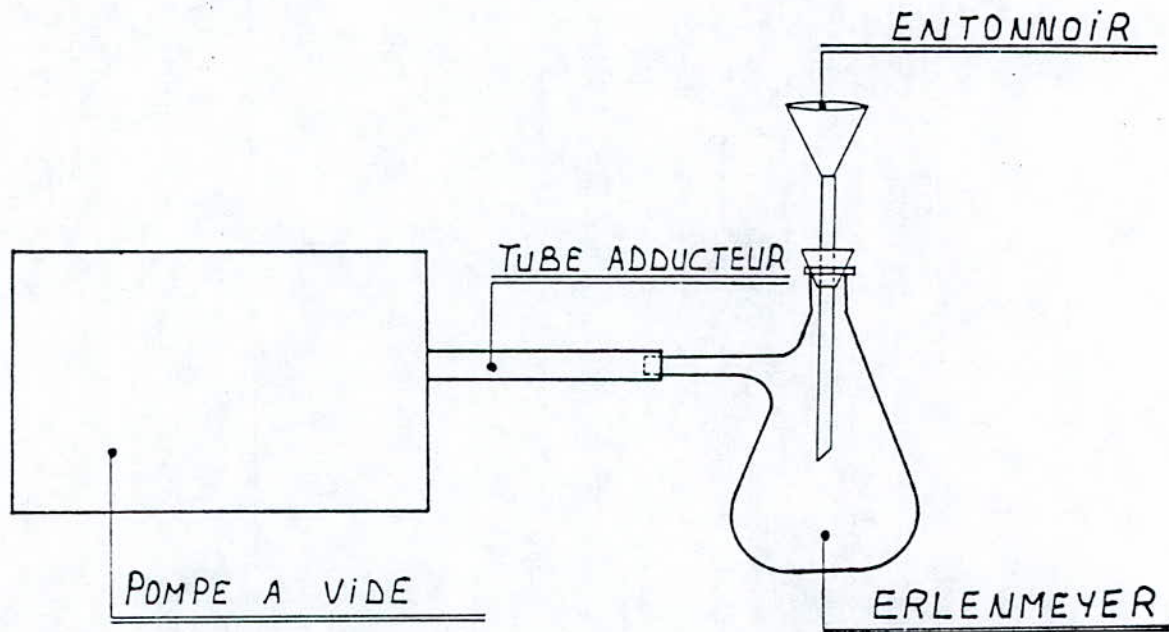


Figure 9 : Montage réalisé pour l'opération de filtrage sous-pression.

2.2.11 SECHAGE DE LA POUDRE

Débarrassée de toute l'eau retenue, la poudre est mise dans un verre de montre, lequel est placé dans un four dont la température atteint 75°C . La poudre est maintenue 25 min environ à cette température par la suite, récupérée puis désagglomérée à l'aide d'un mortier, la poudre est conservée dans un petit flacon sur lequel on mentionne les conditions de préparation.

2.2.12 OBSERVATION AU MICROSCOPE OPTIQUE

Un échantillon de chaque poudre a été utilisé pour effectuer une observation au microscope optique. L'échantillon est étalé puis collé sur un porte échantillon propre avant de lancer toute observation.

2.2.13 SECHAGE DE PRECIPITE

Un séchage de précipité à 400°C dans un four pendant 30 min environ permet à l'hydroxyde de se décomposer pour donner l'oxyde d'étain. Le même travail que dans { 2.2.12 } est refait pour l'observation microscopique.

2.2.14 REDUCTION DE L'OXYDE D'ETAIN

La réduction de l'oxyde d'étain se fait à des températures élevées et la réaction de base est:



L'un des trois types de fours est généralement utilisé pour la réduction: fours réverbère, les hauts fourneaux et les fours électriques.

L'ensemble oxyde plus coke est chauffé pendant 15 heures dans un intervalle allant de 1300 à 1400°C. [1]

Nous avons utilisé un four électrique de laboratoire à une température de 1150°C avec un temps de chauffage de 24 heures. Pour éviter la réoxydation du métal on a rempli les creusets avec du carbone pour éviter le contact de l'air avec le contenu.

2.2.15 DETERMINATION DE LA TAILLE MOYENNE DES GRAINS D'OXYDE D'ETAIN

L'analyse d'image donne l'ensemble d'informations quantitatives relatives à la morphologie des grains c'est ainsi qu'un ensemble de mesures directes sont effectuées à partir des photos prises au microscope optique.

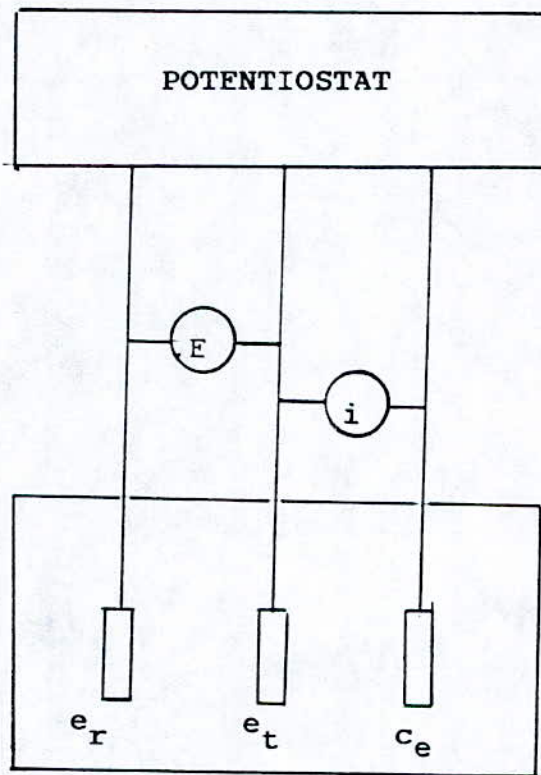
Pour cela on choisit un maximum de grains dont on mesure la taille. L'ordinateur analyse et traite l'ensemble des valeurs introduites et donne une répartition des tailles sous forme de diagrammes en barres (histogrammes) ainsi que la taille moyenne des grains, et cela pour chaque type de poudre d'oxyde produite.

Une étude électrochimique expérimentale a été faite dans le but de comparer les résultats obtenus à partir de la méthode de récupération par voie électrolytique [5], et la méthode que nous avons étudié.

2.2.16 DETERMINATION DE LA COURBE INTENSITE-POTENTIEL DU FER BLANC

La figure 10 présente le dispositif expérimental nécessaire pour tracer la courbe de polarisation intensité-potentiel du fer blanc en milieu alcalin de 10 g/l de NaOH .

La courbe $i = F(E)$ est enregistrée en utilisant la méthode potentiocinétique, qui consiste à effectuer un balayage de tension dans l'intervalle de -1,33 à 0,2V avec une vitesse de balayage de 0,5 mV/s entre la plaque du fer blanc (surface active d'un cm^2) et l'électrode de référence Ag-AgCl, le courant est mesuré entre la plaque du fer blanc et l'électrode de platine à l'aide d'un milliampèremètre.



e_r : électrode de référence Ag-AgCl
 e_t : électrode de travail (fer blanc).
 c_e : électrode de platine.

Le bain est solution désaérée de NaOH

Figure 10 : Dispositif expérimental de détermination de la courbe intensité-potentiel

Une fois l'expérience effectuée, on trace la courbe (Log i - E) avec i: densité de courant (A/m^2)

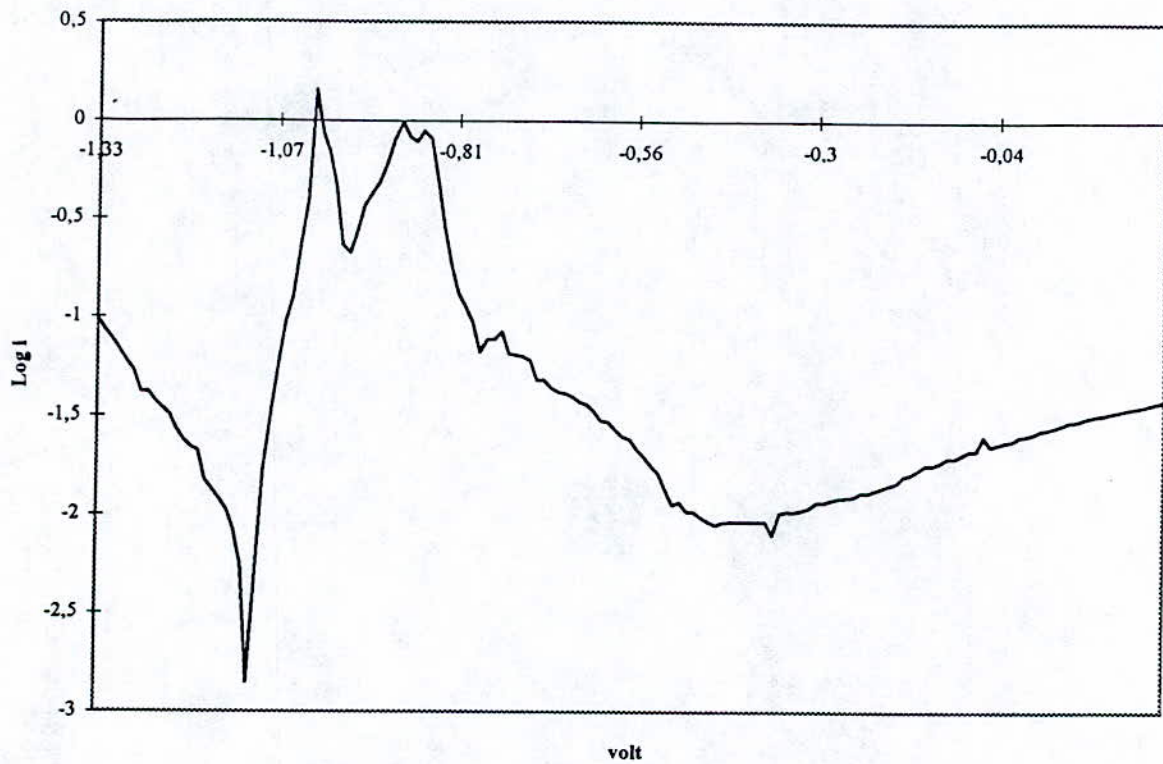


Figure 11: Courbe de polarisation (log i - E) du fer blanc.
(10 g/l de NaOH, T = 20°C). [5]

2.2.17 DETERMINATION DE LA COURBE INTENSITE POTENTIEL DU FER BLANC DESETAME

Le dispositif et la méthode utilisée pour la détermination de la courbe de polarisation ($\log i - E$), du fer désétamé sont analogue à ceux utilisés dans le paragraphe (2.2.15).

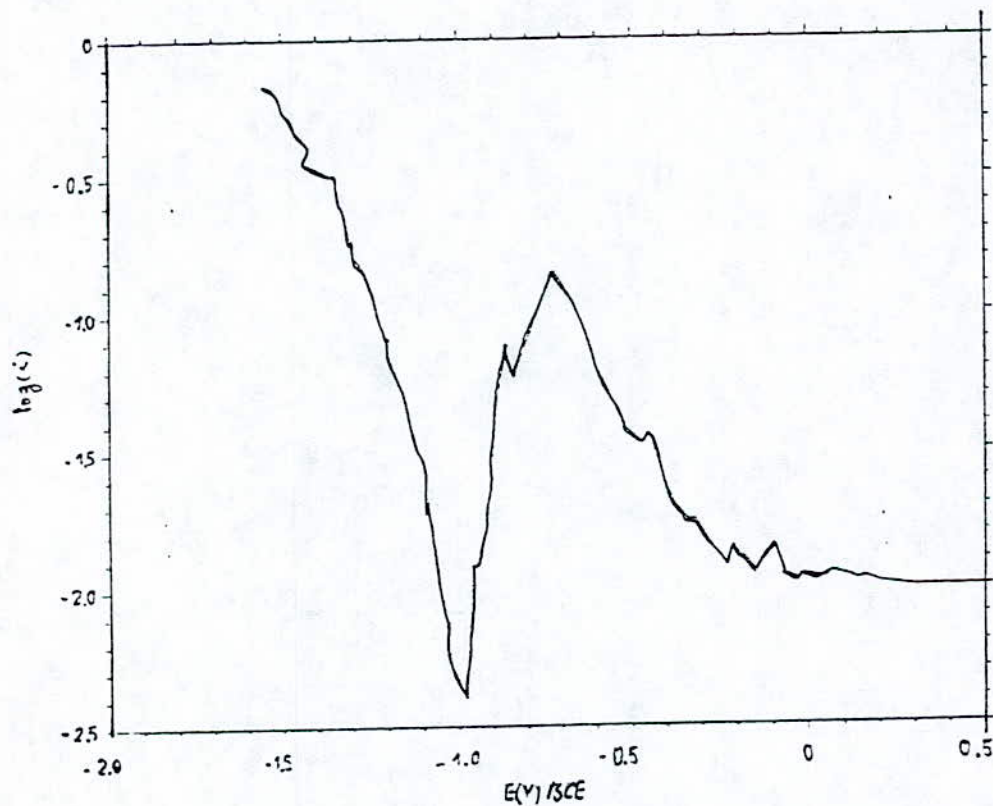


Figure 12: Courbe de polarisation ($\log i - E$) du fer désétamé
(solution de 10 g/l, $T = 20^\circ C$)

CHAPITRE 3

**RESULTATS
ET
INTERPRETATIONS**

On a calculé le temps de lixiviation pour 10 plaques de fer blanc de 4×4 cm ce qui a donné 7 min.

Dans la première expérience nous avons lixivié 150 plaques dans un litre de la solution avec un temps de lixiviation de 7 min pour chaque dizaine de plaques.

Les résultats obtenus de la pesée des poudres sont résumés dans le tableau 4

nombre de plaque	temps de lixiviation (mn)	volume de H ₂ SO ₄ (ml)	masse d'hydroxyde d'étain(g)	masse d'oxyde (g)
150	105	12,5	0,831	0,731

Tableau 5: Résultat de lixiviation de la première expérience .

Durant la deuxième expérience on a prolongé le temps de lixiviation à 14 minutes pour chaque dizaines de plaques dans un litre de solution de soude .

Les résultats obtenus de la pesée des poudres sont résumés dans le tableau 6.

nombre de plaques	temps de lixiviation (mn)	volume de H ₂ SO ₄ (ml)	masse d'hydroxyde d'étain (g)	masse d'oxyde d'étain (g)
150	210	12,5	1,262	1,018

Tableau 6: Résultat de lixiviation de la deuxième expérience.

Pour la troisième expérience on a utilisé 3 litres de solution de soude caustique. On a lixivié 150 plaques, pour chaque litre de solution on a utilisé 50 plaques du fer blanc de 4×4 cm et le temps de lixiviation est 14 min pour chaque dizaine. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau 7.

nombre de plaques	temps de lixiviation (mn)	volume de H ₂ SO ₄ (ml)	masse d'hydroxyde d'étain (g)	masse d'oxyde d'étain (g)
150	210	37,5	1,690	1,363

Tableau 7: Résultat de la lixiviation de la troisième expérience

3.1. PRESENTATION DE LA POUDRE D'HYDROXYDE D'ETAIN

Après précipitation et filtration , on obtient un précipité blanc et gélatineux ce qui a causé une difficulté durant la filtration, car une fois la surface du papier filtre recouverte, le filtre devient imperméable ce qui nécessite un nouveau papier filtre.

Les différentes formes de poudre sont représentés dans les figures 13, 14 et 15.



Figure 13: Forme de la poudre d'hydroxyde d'étain pour la première expérience.

(Le temps de lixiviation est 7 min
pour dix plaques dans 1 litre de la
solution). (x 100)

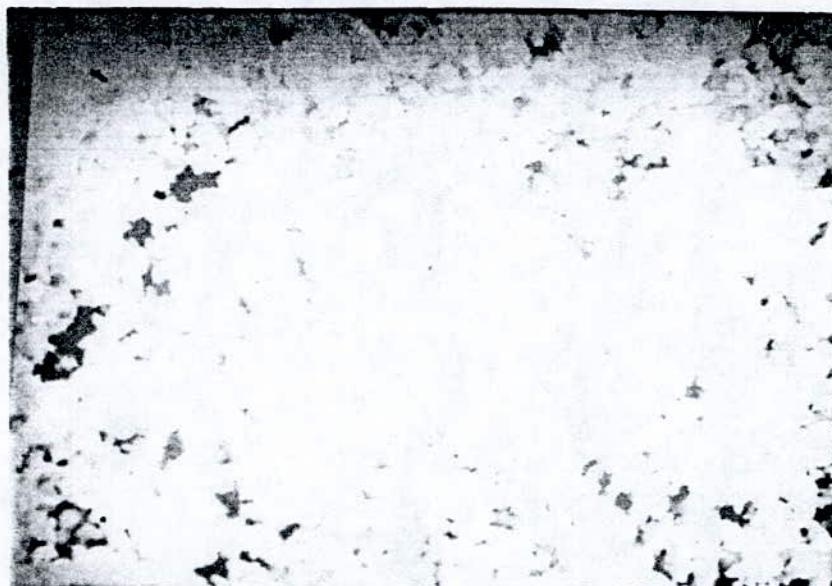


Figure 14: Forme d'hydroxyde d'étain pour la deuxième expérience.

(Le temps de lixiviation est 14min
pour dix plaques dans 1 litre de
solution). (x100).



Figure 15: Forme d'hydroxyde d'étain pour la troisième expérience
(Le temps de lixiviation est 14 min
pour dix plaques dans 3 litre de
solution). (X100).

3.2 PRESENTATION DE L'OXYDE D'ETAIN

Comme on n'a pas pu faire des analyses de détermination de la pureté de la poudre, on s'est contenté de l'observation microscopique avec un grossissement de (G=100) .

Les grains d'oxyde obtenu sont noirs d'aspect brillant et ^{possèdent} plusieurs faces planes et aiguës .

Les figures suivantes montrent la forme des poudres d'oxydes pour les trois expériences.

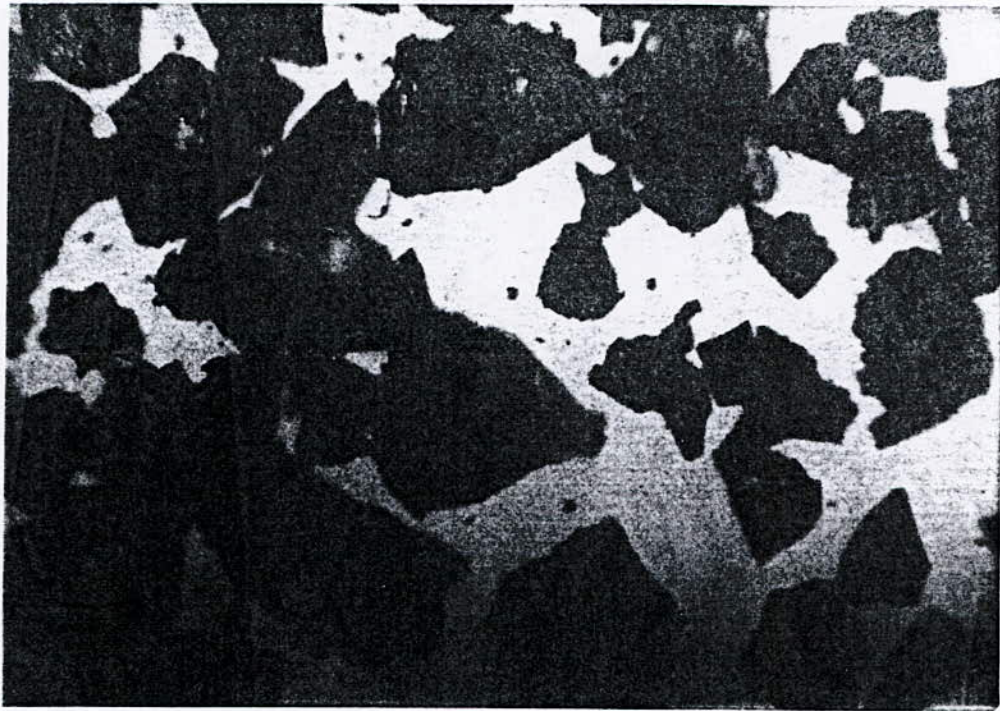


Figure 16: Forme des plus petits grains d'oxyde pour la première expérience. (X100)



Figure 17: Forme des plus gros grains pour la première expérience. (X100)

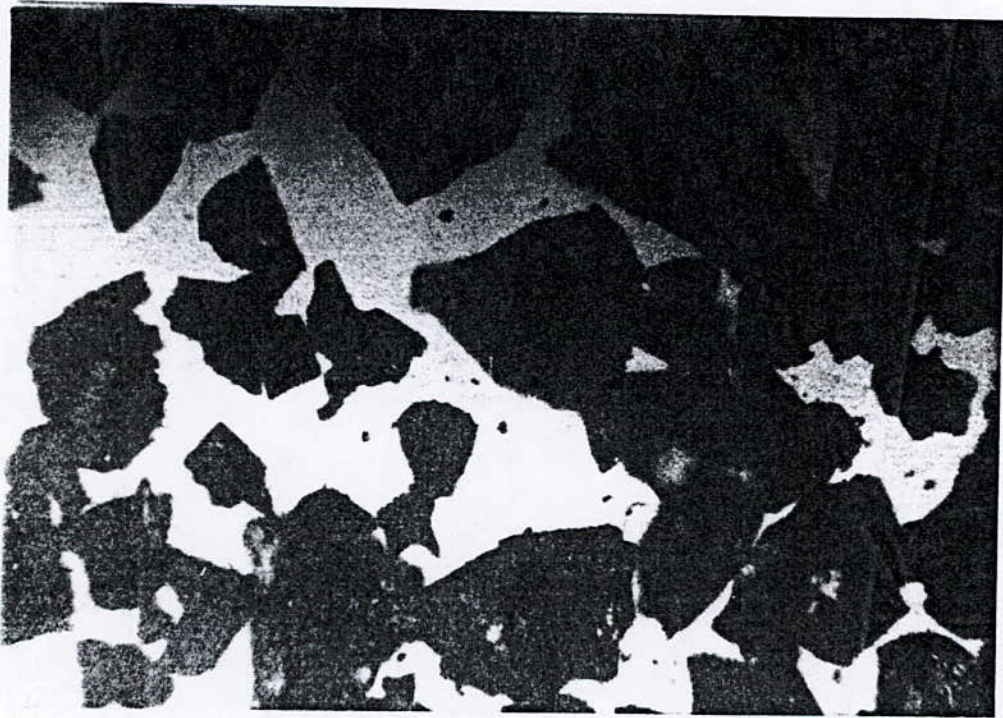


Figure 18: Forme des plus petits grains d'oxyde pour la deuxième expérience. ($\times 100$)

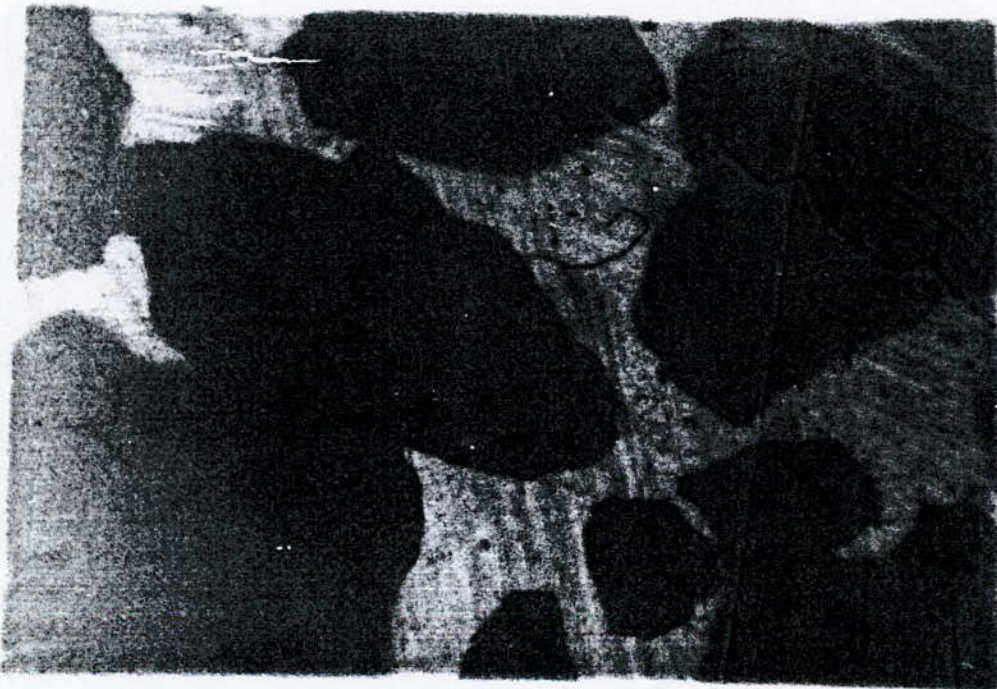


Figure 19: Formes des plus gros grains d'oxydes pour la deuxième expérience. ($\times 100$)



Figure 20: Forme des plus petits grains d'oxydes pour la troisième expérience. (x100).



Figure 21: Forme des plus gros grains d'oxyde pour la troisième expérience. (x100)

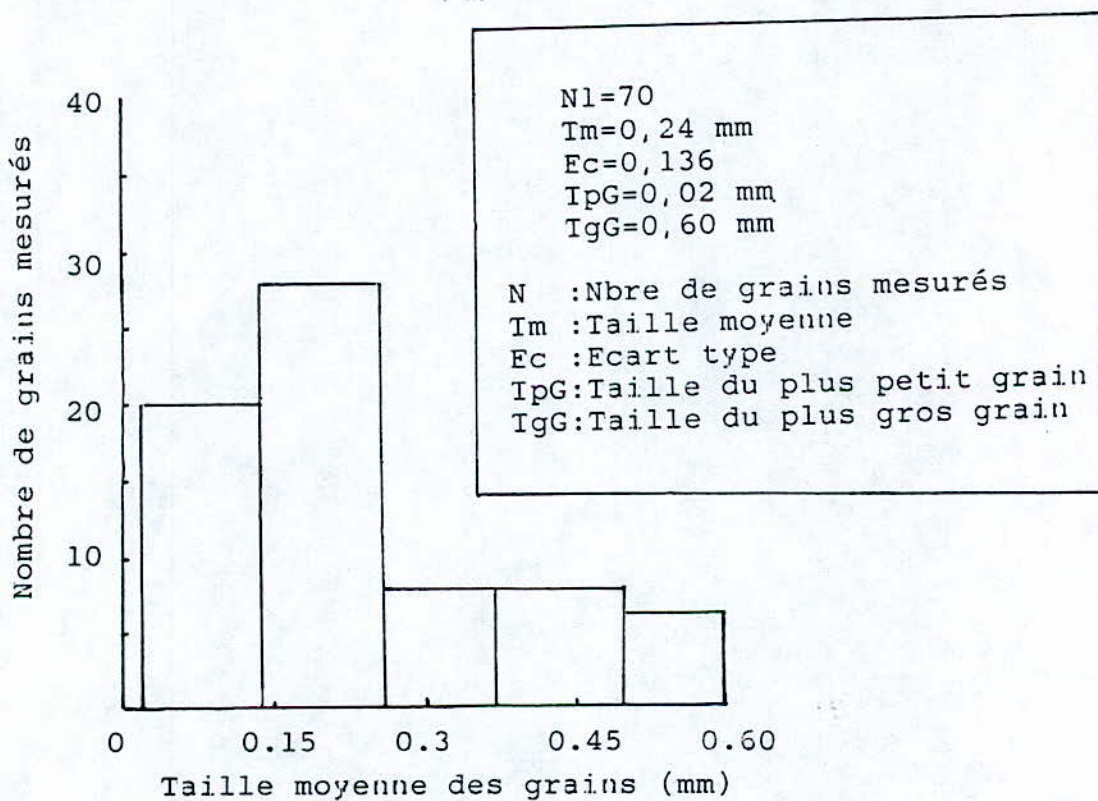


Figure 22 : Répartition granulométrique pour l'oxyde obtenu ^{Lors} de la première expérience.

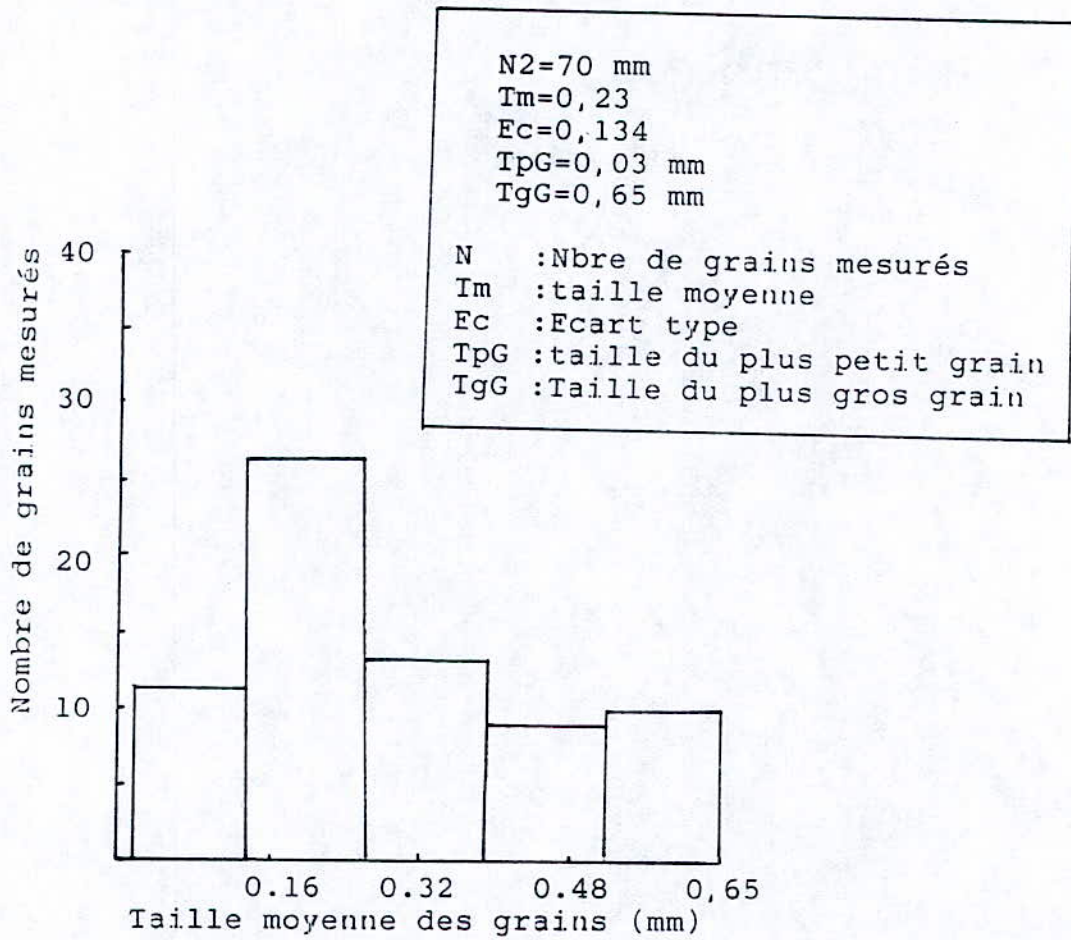


Figure 23 : Répartition granulométrique pour l'oxyde d'étain ^{Lors} de la deuxième expérience.

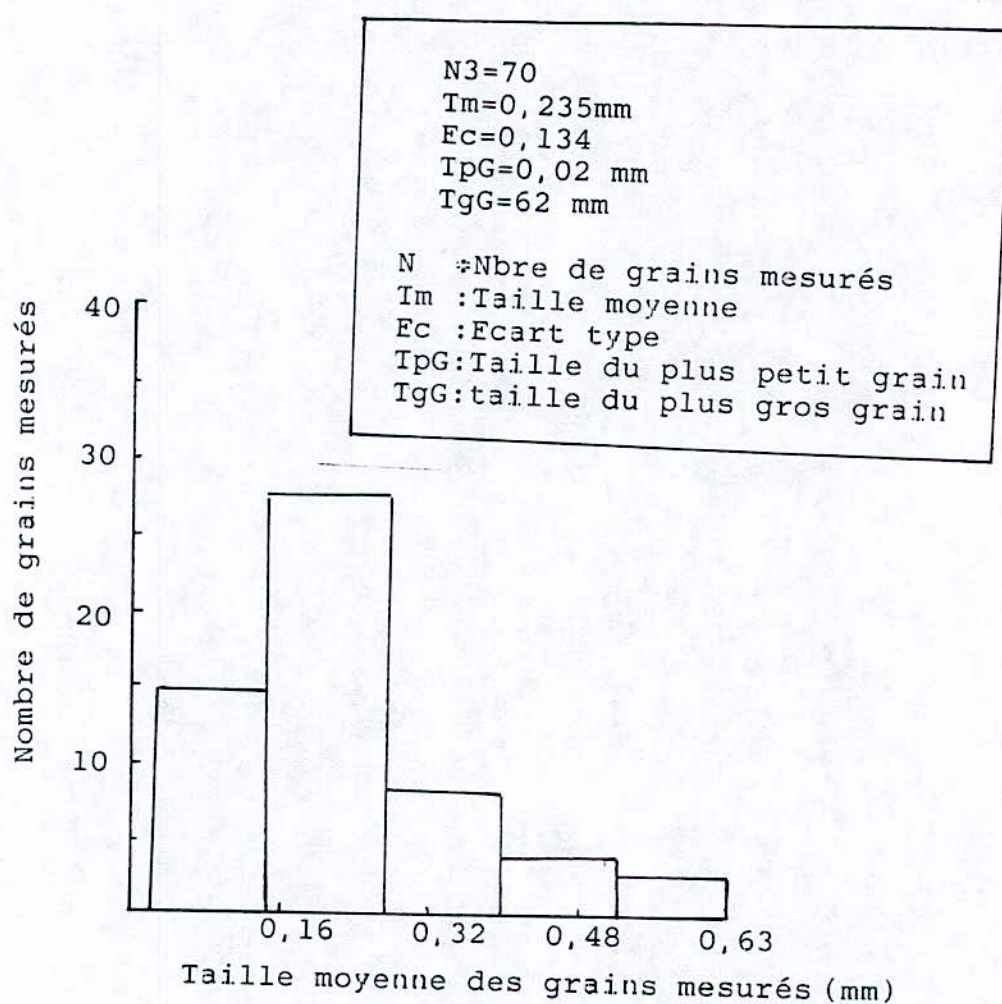


Figure 24 : Répartition granulométrique pour l'oxyde d'étain^{Lors} de la troisième expérience.

En comparant les tailles moyennes des grains pour chaque échantillon, on constate qu'elles sont approximativement les mêmes pour les trois expériences en notant que le temps de séchage est le même .

Après réduction on a obtenu un matériau gris brillant. On n'a pas pu faire une ^{observation} au microscope optique car les creusets qu'on a utilisé été poreux à l'échelle microscopique et le matériau est infiltré.

CHAPITRE 4

CONCLUSION

En comparant les tailles moyennes des grains pour chaque échantillon, on constate qu'elles sont approximativement les mêmes pour les trois expériences en notant que le temps de séchage est le même .

Après réduction on a obtenu un matériau gris brillant. On n'a pas pu faire une ^{observation} au microscope optique car les creusets qu'on a utilisé été poreux à l'échelle microscopique et le matériau est infiltré.

CHAPITRE 4

CONCLUSION

CONCLUSION

Dans ce présent travail nous nous sommes fixés comme objectif principal la récupération de l'étain à partir du fer blanc par lixiviation alcaline en utilisant l'acide sulfurique comme agent de précipitation en tenant compte de l'aspect économique. Mais nous avons également étudié le procédé de récupération pour une grande quantité de déchets du fer blanc.

les résultats obtenus sont:

- les conditions optimales utilisées ont donné de quantités importantes d'oxydes. Mais en utilisant un nombre important de plaques, il faut prendre en considération la quantité d'étain qui passe en solution car elle diminue la concentration en NaOH.
- les conditions de lixiviation n'ont pas une influence sur la taille des grains d'oxyde .

Au cours des expériences nous avons été confrontés à des problèmes pratiques.

Pour ces raisons la, on peut dire que ce sujet mérite d'être complété et repris dont le but d'étudier les rendements avec certitude.

Annexe

Propriétés physiques et mécaniques de l'étain

- Propriétés physiques

Nombre atomique	50
Poids atomique	118.69
Valence	2 et 4
Résistivité à 20°C	16.2 μ cm
Equivalent électrochimique	
Sn ²⁺	0.61503 mg/c
Sn ⁴⁺	0.30751 mg/c
Point de fusion	231.88°C
Point d'ébullition	2625°C
Chaleur latente de fusion	7.08 kg/g atm
Chaleur latente de vaporisation	296.4 kg/g atm
Chaleur spécifique à 20°C	222. J/kg k
Entropie à 25°C	57.5 J/kmol
Conductivité thermique à 20°C	65 /mk

-Propriétés mécaniques

Résistance à la traction	14.5 N/mm ²
Module de young	49.9 kN/mm ²
Module de rigidité	18.4 kN/mm ²
Résistance à la fatigue	2.5 N/mm ²
Dureté	
à 20°C	3.9 HB
à 100°C	2.3 HB
à 200°C	0.9 HB

BIBLIOGRAPHIE

- 1 B.T.K BARRY , C.J THWAILES " Tin and it's alloys and compounds "
ELLIS 1983.
- 2 " La récupération et recyclage des déchets métalliques "
Paris économie de matières premières . 1978 .
- 3 N. MERGHIT " étude de la lixiviation alcaline de l'étain à partir du fer blanc "
P.F.E_v1996.
EMP
- 4 Technique de l'ingénieur, traité métallurgie
M1802, M1591, M2458, M7960.
- 5 S.OTHMANI " Récupération de l'étain à partir du fer blanc par voie électrolytique "
P.F.E_v1995.
EMP
- 6 L.YAHIAOUI " Production de poudre de zinc par voie électrolytique dans un milieu acide "
P.F.E_v1994.
EMP