

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

6/96

وزارة التربية الوطنية
MINISTRE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT **METALLURGIE**

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

ETUDE DE LA LIXIVIATION ALCALINE

DE L'ETAIN

A PARTIR DU FER BLANC

Proposé par :

Etudié par :

Dirigé par :

M. CHITROUB

MERGHIT Nabil

M. CHITROUB

PROMOTION JUIN 1996

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التربية الوطنية
MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT METALLURGIE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

ETUDE DE LA LIXIVIATION ALCALINE

DE LETAIN

A PARTIR DU FER BLANC

Proposé par :

M. CHITROUB

Etudié par :

MERGHIT Nabil

Dirigé par :

M. CHITROUB

PROMOTION JUIN 1996

SOMMAIRE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Préambule.....	1
Chapitre 1 : Introduction.....	2
Chapitre 2 : Etude théorique.....	3
2-1- Fer blanc.....	3
2-1-1- Généralités.....	3
2-1-1-1 Nature.....	3
2-1-1-2 Domaines d'utilisation.....	4
2-1-2 Caractéristiques du fer blanc.....	4
2-1-2-1 Acier de base.....	4
2-1-2-2 Revêtement d'étain.....	5
2-1-2-3 Propriétés du fer blanc.....	6
2-1-3 Procédés de fabrication du fer blanc.....	8
2-1-3-1 Etamage par immersion.....	8
2-1-3-2 Etamage par électrolyse.....	8
2-2 - Méthodes de récupération de l'étain.....	10
2-2-1 Chloration.....	10
2-2-2 Procédés mécaniques et thermiques.....	11
2-2-3 Electrolyse alcaline.....	11
2-2-4 Lixiviation alcaline.....	12
2-3 - Lixiviation.....	12
2-3-1 Définition.....	12
2-3-2 Différents types de lixiviation.....	13
2-3-2-1 Lixiviation acide.....	13
2-3-2-2 Lixiviation complexante.....	13

2-3-2-3 Lixiviation oxydante.....	14
2-3-2-4 Lixiviation bactérienne.....	15
2-3-2-5 Lixiviation alcaline.....	15
2-4 - Cinétique de lixiviation.....	16
2-4-1 Principes de la lixiviation alcaline.....	16
2-4-2 Mécanismes réactionnels de la lixiviation alcaline.....	16
2-4-3 Processus diffusionnels au cours de la lixiviation.....	18
2-4-4 Flux de lixiviation.....	19
2-4-5 Influence des paramètres physico-chimiques.....	21
Chapitre 3 : Techniques expérimentales.....	23
3-1-Matériau utilisé.....	23
3-2- Matériel expérimental utilisé.....	23
3-3- Mode opératoire.....	24
3-4- Technique utilisée pour le calcul de la fraction de l'étain dissout.....	26
Chapitre 4 : Résultats et interprétations.....	28
4-1 Présentation des résultats expérimentaux.....	28
4-1-1 Influence de la sursaturation du bain en NaOH.....	29
4-1-2 Influence de l'agitation.....	31
4-1-3 Influence de la température.....	33
4-1-4 Influence de l'oxydant PbO.....	36
4-2 Interprétation et discussion des résultats.....	38
4-3 Modélisation.....	40
Conclusion générale.....	45
Références bibliographiques	
Annexes	

Remerciements:



Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance envers mon promoteur M.CHITROUB, pour sa disponibilité et son aide.

Je remercie vivement les professeurs du département, pour leurs conseils avisés.

Je remercie aussi les membres du jury, qui ont voulu m'honorer de leur présence et apprécier ce modeste travail.

J'exprime ma gratitude à toute l'équipe du département qui m'a apporté aide et encouragement.

Je ne peux manquer de remercier sincèrement les travailleurs du service de contrôle de l'entreprise d'emballage Métallique (EMB) pour leur aide et sympathie .

Enfin, j'exprime mes remerciements à tous mes proches et mes amis qui m'ont soutenue et encouragée tout au long de mon travail.

PRÉAMBULE

L'étain est un métal de technologie, dans le sens de ses multiples applications dans la vie quotidienne :

- ◇ l'étamage de l'acier (environ 50% de la consommation),
- ◇ les alliages pour soudure (30 à 40%),
- ◇ et, à degré moindre, les bronzes (alliages cuivre-étain), les alliages antifriction et les composés chimiques de l'étain (SnO_2 et SnCl_2 utilisés respectivement en peinture et en tannerie).

L'étain possède des propriétés qui font de lui un métal industriel difficile à remplacer. Ces propriétés sont les suivantes :

- ◆ un potentiel normal d'équilibre $E_o = - 0,14 \text{ V/ENH}$ qui le rend plus noble que l'acier,
- ◆ une température de fusion peu élevée ($T_f = 232 \text{ °C}$), ce qui lui permet d'être utilisé dans les revêtements des aciers,
- ◆ une bonne malléabilité, bien qu'au dessous de la température ambiante, une transformation allotropique apparaisse dans des conditions bien précise :

Etain blanc courant (appelé forme β) \rightarrow poudre d'étain gris (appelé forme α).

Les principaux gisements d'étain dans le monde se situent en Malaisie, en Thaïlande, en Indonésie, en ex-URSS, en Chine et en Australie.

Du point de vue de la consommation, les Etats Unis viennent en tête, suivis par le Japon.



CHAPITRE 1 : INTRODUCTION



Plusieurs méthodes industrielles furent utilisées dans l'industrie durant des décennies dans le but d'extraire l'étain à partir des déchets du fer blanc. Cependant, une seule de ces méthodes est restée fiable d'un point de vue économique aujourd'hui. C'est la lixiviation alcaline, dont le principe repose sur l'utilisation d'un hydroxyde alcalin tel que l'hydroxyde de sodium (NaOH), comme agent lixiviant.

Le mécanisme de lixiviation de l'étain à partir du fer blanc dans une solution d'hydroxyde de sodium n'est pas entièrement connu et on ne possède que quelques informations sur ce mécanisme.

Dans le but d'obtenir ces données, nous avons étudié ce procédé en se basant sur l'étude de l'influence des conditions opératoires sur la cinétique de la lixiviation.

L'étude a été effectuée aux laboratoires des départements de Métallurgie et d'environnement à l'exception de quelques analyses qui ont fait l'objet d'une étude au laboratoire de l'E.R.M.A à Dar El Baïda.

Le mémoire consiste en une étude théorique développée à partir d'une recherche bibliographique, d'une partie présentant les techniques expérimentales et enfin d'une partie présentant les résultats obtenus.

*PREMIÈRE PARTIE : PARTIE
BIBLIOGRAPHIQUE*



CHAPITRE 2 : ETUDE THEORIQUE



2-1) Fer blanc : [1][2][3]

2-1-1) Généralités :

2-1-1-1) Nature :

Le fer blanc est un produit laminé plat soit en bandes, soit en feuilles d'acier doux ou extra-doux, étamé d'une couche d'étain pur, l'épaisseur de l'acier étant comprise entre 0,15 et 0,5 mm.

Il possède une structure stratifiée, qui se présente en trois couches superposées. Si on part de l'acier de base, on rencontrera les couches successives suivantes :

a - La première couche : c'est une couche d'alliage fer - étain de formule stoechiométrique FeSn_2 et qui possède une épaisseur de l'ordre de un dixième ($1/10$) de micromètre.

b - La deuxième couche : c'est une couche d'étain pur d'épaisseur comprise entre 0,15 et 2 micromètres (μm).

c - La troisième couche : c'est une couche d'oxyde d'étain de quelques nanomètres.

d - La dernière couche : c'est une couche d'huile de quelques nanomètres et qui est appliquée à la bande étamée avant d'être bobinée ou cisailée en feuilles. Ce film très mince favorise le glissement de ces feuilles lors des transformations ultérieures (par exemple dans le défilage des feuilles, passages sur lignes, ..., etc). Sa présence est nécessaire aussi pour permettre l'impression du fer blanc.

2-1-1-2) Domaines d'utilisation

Le fer blanc est utilisé dans plusieurs domaines de l'industrie. Parmi ces domaines, on cite les plus importants :

- fabrication des boites de conserves alimentaires.
- Fabrication des récipients pour lubrifiants, peintures, cosmétiques,...
- fabrication des bouchages mécaniques : capsules à visser, bouchons-couronnes.
- Il est utilisé aussi dans l'industrie mécanique et électronique (automobiles, radios, compteurs à gaz, ... etc).

2-1-2) Caractéristiques du fer blanc.

2-1-2-1 Acier de base.

Les feuilles ou les bandes utilisées pour la fabrication du fer blanc sont en acier doux ou extra-doux, généralement de type acier Martin ou acier Thomas. Ce type d'acier apporte au fer blanc d'une part une bonne ductilité, une bonne résistance mécanique : ainsi la plaque peut être cintrée, étirée, pliée et subir des déformations sans être endommagée, et d'autre part une certaine participation à la résistance à la corrosion qui est fonction de sa composition chimique.

Composition chimique de l'acier de base : La composition chimique de l'acier en pourcentage massique peut varier dans les intervalles suivants :

C : 0,04 ÷ 0,15 %

Mn : 0,20 ÷ 0,70

P : 0,015 ÷ 0,060 %

S : 0,015 ÷ 0,050 %

Cu : 0,02 ÷ 0,20 %

Si : < 0,08 %

N₂ : 0,001 ÷ 0,025 %

2-1-2-2) Revêtement d'étain.

La première question qui se pose : pourquoi utilise-t-on de l'étain comme métal pour le revêtement ? Et pourquoi pas d'autres métaux ?

La réponse est simple. L'utilisation d'un métal ou non pour un revêtement protecteur est liée aux propriétés de ce métal même. On en conclut que le choix de l'étain se justifie par ses propriétés.

Le revêtement du fer blanc est obtenu donc à l'aide de l'étain pur (titrant au moins 99,75 %). Le revêtement comprend les couches d'étain libre et d'étain allié (voir paragraphe (1-2-3)).

La couche d'étain libre apporte au fer blanc trois importantes propriétés :

1. une bonne résistance à la corrosion acide (interne) et atmosphérique (externe),
2. une aptitude au soudage à l'aide de soudures tendres Sn-Pb,
3. un bel aspect représentatif.



Fig.1 : Microstructure d'une coupe transversale du fer blanc (attaque au picral), grossissement : horizontal 2000 ; vertical 20 000. [4]

1- étain. 2- composé intermétallique FeSn_2 . 3- acier de base.

La deuxième couche, étain allié de formule FeSn_2 qui s'est produit à cause de la diffusion de l'étain dans le fer et vis versa, assure l'adhérence du revêtement appliqué et des soudures Sn-Pb sur l'acier de base (fig.1). Ainsi, sa continuité améliorera la résistance de la plaque à la corrosion acide. Ce revêtement d'étain est obtenu par deux procédés qui seront décrits au paragraphe (1-3).

2-1-2-3) Propriétés particulières du fer blanc.

- a) Soudabilité : le revêtement d'étain permet de réaliser facilement des soudures électriques et des soudures tendres aux alliages étain-plomb (Sn-Pb) à vitesse élevée. Cette propriété confère au fer blanc un assemblage étanche et solide.
- b) Aptitude au vernissage et à l'impression : le revêtement d'étain offre une surface se prêtant aisément à l'application de vernis, soit pour renforcer sa protection, soit pour la décorer de façon très attrayante.
- c) Résistance du fer blanc à la corrosion : comme mentionné auparavant, le fer blanc est principalement utilisé sous forme d'emballage destiné à l'industrie alimentaire, où des réactions différentes peuvent se produire à sa surface, selon qu'il s'agit de l'extérieur (corrosion externe) ou de l'intérieur de l'emballage (corrosion interne).

c₁) Corrosion externe (atmosphérique) :

L'extérieur des emballages subit la corrosion atmosphérique. Cette corrosion n'est effective qu'en présence de condensation d'humidité. Elle se manifeste sous forme de rouille aux pores et aux blessures de revêtement d'étain. Cependant, un traitement de passivation sera appliqué au fer blanc (voir 1-3-2 (b)) afin de retarder efficacement l'apparition de la rouille.

C₂) Corrosion de l'intérieur de l'emballage (acide):

L'intérieur des emballages subit l'action du contenu et, en général, n'est corrosif que lorsqu'il se présente sous forme liquide ou pâteuse. En effet, l'étain résiste mal aux milieux alcalins et aux milieux acides oxydants. Dans ces cas, un vernissage approprié du fer blanc apporte une solution à ce problème.

Par contre l'étain résiste bien aux milieux acides non-oxydants, grâce à la forte surtension de l'hydrogène sur l'étain.

Explication complémentaire sur le mécanisme de la corrosion interne des boîtes de conserves non-vernies

Les aliments habituellement conservés dans des emballages en fer blanc sont en général des milieux de type acide à neutre non-oxydant, d'où l'emploi de boîtes de conserves non-vernies, le revêtement d'étain est toujours en réalité plus ou moins affecté de discontinuités naturelles accidentelles, ce qui fait que l'étain est couplé à de l'acier.

Comme la surtension de l'hydrogène est plus faible sur l'acier que sur l'étain, et comme l'étain est moins noble que l'acier par suite du fort pouvoir complexant qu'exercent les milieux alimentaires acides sur les ions stanneux, l'hydrogène se dégage sur l'acier et l'étain se corrode. Il y a donc une corrosion galvanique où l'acier est protégé cathodiquement par l'étain et c'est ainsi qu'intervient le rôle de la couche intermédiaire (FeSn_2), tout en diminuant la vitesse de cette corrosion galvanique.

Avantage de la corrosion galvanique:

En dehors de la protection cathodique qu'elle confère à l'acier, la corrosion galvanique présente un autre avantage du fait que les ions stanneux, qui sont non-toxiques, diffusant en faible quantité dans les aliments éliminent, grâce à leur caractère réducteur, les traces d'oxydants et préservent la vitamine C des aliments.

2-1-3) Procédés de fabrication du fer blanc.

La fabrication du fer blanc ou l'étamage peut se faire soit par immersion dans un bain d'étain fondu (étamage à chaud) ou par électrodéposition (étamage électrolytique).

L'étamage à chaud se fait sur un chantier d'étamage, tandis que l'étamage électrolytique se réalise sur une ligne d'étamage.

2-1-3-1) Etamage à chaud (par immersion);

a - Introduction à l'étamage par immersion.

C'est un procédé très ancien qui a une application très simple à cause du bas point de fusion de l'étain (~232 °C). Il est délaissé au profit de l'étamage électrolytique, mais son emploi se justifie encore par ce qu'il est peu coûteux et il donne une grande qualité des revêtements, avec un équipement très simple.

b - Principe.

Le principe est simple. Il consiste à immerger dans un bain fondu d'étain pur (99,97 %Sn) une plaque d'acier doux ou extra-doux (contenant peu d'éléments d'alliage). L'épaisseur moyenne du revêtement obtenu par ce procédé est de 7,5 à 40 μm , mais à l'aide des installations modernes, il est possible d'obtenir une épaisseur d'environ 2,5 μm .

c - Avantage de l'étamage par immersion.

L'étamage par immersion donne directement des revêtements brillants, possédant tous entre l'étain et le substrat une couche d'alliage (Fe-Sn). Cette couche accroît la résistance à la corrosion et assure une excellente adhérence au revêtement ainsi qu'aux soudures.

2-1-3-2) Etamage par électrolyse. (Etamage électrolytique)

a - Introduction.

A cause de la facilité de l'emploi de l'étamage par immersion (bas point de

fusion) et ses résultats donnant des revêtements brillants, l'étamage électrolytique est resté longtemps sans développement notable. Les revêtements obtenus par ce procédé étaient mats et il fallait les soumettre à une opération de fusion dans un bain d'huile à 250 °C pour les rendre brillants. Ce n'est qu'à partir de ces dernières années que des bains à dépôts vraiment brillants ont pu être obtenus grâce à l'emploi d'agents d'addition particuliers.

b - Principe.

L'étain pouvant exister en solution à l'état bivalent ou tétravalent, l'électro-déposition se fera à partir de bains stanneux (Sn^{2+}) ou stanniques (Sn^{4+}).

Le fer blanc électrolytique est obtenu par deux méthodes :

1. soit par étamage alcalin à partir de bain alcalin de stannates de sodium ou de potassium,
2. soit par étamage acide à partir de bains acides de sels stanneux.

Le dépôt d'étain, à épaisseur égale, consomme moins d'énergie électrique en bain acide qu'en bain alcalin. C'est pour cette raison et d'autres que presque toutes les lignes d'étamage font appel à des électrolytes acides.

Cependant, le revêtement d'étain obtenu n'est pas brillant mais d'un aspect gris stanné. Pour obtenir l'aspect spéculaire, la bande étamée, après rinçage à l'aide d'une solution diluée de l'électrolyte d'étamage suivi d'un séchage, est portée à une température supérieure au point de fusion de l'étain (≈ 300 °C) soit par effet joule, soit par induction. Dès que le revêtement est fondu, la bande est trempée dans un bac d'eau ($T = 50 \div 60$ °C) afin de solidifier le dépôt d'étain. Une couche d'alliage FeSn_2 d'une épaisseur très mince sera formée à la surface de la bande d'acier au cours de la fusion du dépôt d'étain. Cette opération donne à la plaque un aspect brillant et augmente l'adhérence du dépôt.

Une fois que le fer blanc est brillanté, il est soumis à un traitement de passivation pour stabiliser sa surface contre l'oxydation et la sulfuration. Après passivation, le fer

blanc est rincé, séché, puis huilé par immersion dans une émulsion à base d'huile de coton pour former un film d'huile qui favorisera le glissement du fer blanc au cours de sa transformation sur machine.

c - Avantages de l'étamage électrolytique

Le revêtement d'étain obtenu par étamage électrolytique possède une surface de bonne régularité, grâce au bon pouvoir de recouvrement des bains d'étamage. En plus de cela, l'épaisseur de ce revêtement est contrôlée, c'est à dire qu'elle est facilement adaptée à l'usage auquel l'objet est destiné, ce qui n'est pas le cas avec l'étamage par immersion qui ne permet de déposer que des épaisseurs d'étain comprise entre 7,5 et 40 μm , sauf dans des cas particuliers où il peut atteindre des épaisseurs minimales jusqu'à 2,5 μm .

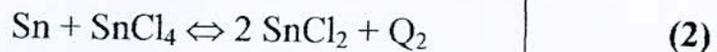
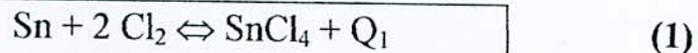
2- 2) Méthodes de récupération de l'étain.

Les méthodes de récupération de l'étain à partir du fer blanc sont au nombre de quatre :

1. la chloration,
2. les procédés mécaniques et thermiques,
3. l'électrolyse alcaline,
4. la lixiviation alcaline.

2- 2-1) La chloration.

Les déchets du fer blanc sont traités par le chlore gazeux sec à froid. La réaction chimique donne du chlore stannique et le fer reste inattaqué :

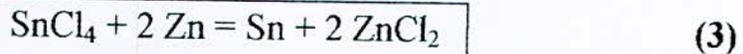


tels que Q_1 et Q_2 sont les chaleurs dégagées.

Cette réaction est réalisée dans un réacteur sous une pression comprise entre 0,8

et 2 atmosphères, constamment refroidi pour éviter la formation du FeCl_3 à haute température par la réaction du chlore avec de la vapeur d'eau.

L'étain est ensuite récupéré de SnCl_4 en utilisant le procédé de la cémentation par le zinc selon la réaction :



2-2-2) Les procédés mécaniques et thermiques.

Ces procédés sont utilisés dans le cas des déchets de fer blanc ayant des couches d'étain épaisses. Ils sont au nombre de trois :

- a) Les déchets du fer blanc sont chauffés à $350\text{ }^\circ\text{C}$ dans un dispositif fermé contenant de la vapeur d'eau. Cela permet de fusionner l'étain et de faire passer le fer sous forme d'oxyde de fer FeO .
- b) Les déchets sont plongés dans un bain de plomb fondu, ce qui permet de former l'alliage Pb-Sn à 5% d'étain. En soufflant de l'air dans cet alliage, les oxydes PbO et SnO_2 se forment et flottent à la surface du bain. Ensuite, et par fusion réductrice dans un creuset du mélange des deux oxydes, on obtient l'alliage de soudure (Pb-Sn).
- c) Les déchets sont introduits dans un tambour tournant contenant du sable et de la sciure de bois. En chauffant le tambour à une température comprise entre 150 et $170\text{ }^\circ\text{C}$, l'étain se sépare de la surface du fer blanc sous l'effet des chocs thermomécaniques.

2-2-3) L'électrolyse alcaline

Ce procédé consiste à une dissolution de l'étain du fer blanc qui est à l'anode d'une cellule d'électrolyse et qui se dépose à la cathode (en acier) par le phénomène de transport de matière à travers une solution alcaline (NaOH) chaude.

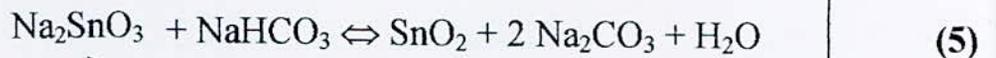
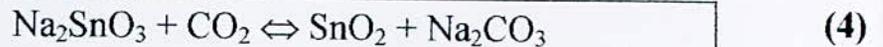
L'étude de ce procédé a été faite et les résultats ont permis d'orienter le choix des paramètres énergétiques d'électrolyse.

2-2-4) La lixiviation alcaline

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

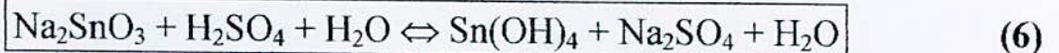
L'étain est récupéré par purification de cette solution qui se fait par trois procédés différents :

- Procédé de CO_2 ou de NaHCO_3 : en soufflant le gaz CO_2 ou NaHCO_3 dans la solution de stannate de sodium, l'étain précipitera sous forme de SnO_2 selon les réactions suivantes :

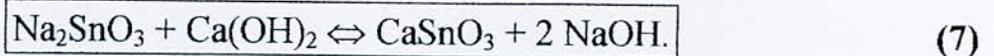


Stannate de sodium

- Procédé de H_2SO_4 : en ajoutant de l'acide sulfurique à cette solution, l'étain précipitera sous forme de $\text{Sn}(\text{OH})_4$ selon :



- Procédé de $\text{Ca}(\text{OH})_2$: en ajoutant du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à la solution, l'étain précipitera sous forme de CaSnO_3 selon :



2-3) La lixiviation. [1][6]

2-3-1) Définition.

C'est une combinaison d'une dissolution et d'un lavage, qui a pour but de transformer en solution aqueuse, sous forme d'ions ou d'espèces solubles, l'élément ou

les éléments recherchés en faisant intervenir ou non une réaction chimique.

Les opérations de lixiviation sont en général effectuées à chaud dans des cuves agitées, surmontées d'un condenseur.

Le problème posé par la lixiviation est plus complexe, car la matière première (dans notre cas la matière première est le fer blanc) contient beaucoup d'impuretés qu'il faut éviter de mettre en solution. Pour faciliter la mise en solution de l'élément désiré, on choisira les solutions qui sont peu chères, spécifiques de l'élément à mettre en solution.

2-3-2) Différents types de lixiviation.

Selon la nature du réactif utilisé, on distingue plusieurs types de lixiviation.

2-3-2-1) Lixiviation acide.

L'agent de lixiviation utilisé dans cette méthode est une solution d'acide sulfurique, chlorhydrique ou nitrique.

L'acide sulfurique (H_2SO_4) est l'agent le plus employé souvent à faible concentration, avec ou sans surplus d'oxydant. Il possède plusieurs avantages par rapport aux autres acides, ces avantages se résument comme suit :

- son coût est faible, tandis que les autres acides sont très chers,
- il ne pose pas de graves problèmes de corrosion.

Cependant, l'utilisation de l'acide chlorhydrique ou nitrique risque d'être prohibitive, car, tout étant de bons dissolvants, ces acides dégagent des vapeurs corrosives.

2-3-2-2) Lixiviation complexante.

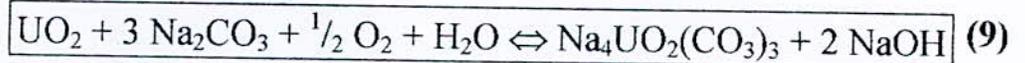
Certains métaux sont solubles en milieux complexant. Pour montrer ce procédé, on cite les exemples suivants :

- a) En milieu ammoniacal. Par exemple : si on attaque un concentré de sulfure de nickel (NiS) par de l'ammoniac sous une pression comprise

entre 0,8 et 1 MPa à une température au voisinage de 80 °C et en présence d'oxygène, on aura une mise en solution du nickel selon la réaction suivante :



b) En milieu carbonate. Le dioxyde d'uranium forme par exemple avec les ions carbonates un composé soluble selon la réaction suivante :

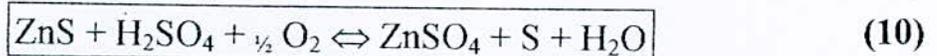


Cette attaque est effectuée sur des minerais dont la gangue est formée de composés qui consommeraient, lors d'une lixiviation acide, des quantités d'acides inacceptables. Ce procédé présente des inconvénients par rapport à la lixiviation acide qui se résument comme suit :

- il demande un investissement plus onéreux (température élevée ~ 150 °C et une pression de quelques bars),
- son rendement est souvent inférieur à celui d'une lixiviation acide.

2-3-2-3) Lixiviation oxydante.

Dans la plupart des temps, on utilise l'oxygène comme agent oxydant dans les réactions de lixiviation. Il permet de transformer le composé métallique en une forme plus soluble ou plus facilement lixiviable. Par exemple, à une température de 110 °C, en présence d'oxygène, l'acide sulfurique (H₂SO₄) dilué attaque le sulfure de zinc (ZnS) avec formation de soufre selon la réaction suivante :



L'oxydation du sulfure en sulfate peut être obtenue à l'aide d'une oxydation sous pression d'oxygène et à plus haute température.

2-3-2-4) Lixiviation bactérienne.

L'action des bactéries sur les réactions chimiques d'oxydo-réduction est connue depuis un siècle environ. Ces micro-organismes catalysent certaines réactions chimiques possibles thermodynamiquement, mais extrêmement lentes à des températures ambiantes. On distingue quatre principales familles de bactéries utilisées en hydrométallurgie :

1. Thiobacillus thiooxidans.
2. Thiobacillus ferrooxidans.
3. Ferrobacillus ferrooxidans.
4. Ferrobacillus sulfoxidans.

Ce type de traitement est utilisé dans la métallurgie du cuivre et de l'uranium dans le cas de minerais complexes et de minerais pauvres.

Ce procédé est peu coûteux et la consommation en réactif est négligeable. En revanche, il est relativement lent et il doit se dérouler dans les domaines d'activité des micro-organismes.

2-3-2-5) Lixiviation alcaline.

Elle permet de mettre en solution des éléments amphotères tels que l'aluminium (Al), le tungstène (W), le molybdène (Mo), le vanadium (V), le titane (Ti), le tantale (Ta) et le niobium (Nb). Il est utilisé aussi dans la récupération de l'étain à partir des déchets de fer blanc (but de notre recherche).

Dans ce procédé, on utilise comme agent de lixiviation alcaline l'hydroxyde de sodium (NaOH) ou de potassium (KOH).

Si on prend comme exemple le cas de notre recherche, 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 des sels de plomb (dans le cas d'utilisation de PbO comme oxydant).

Ce procédé présente des avantages se résumant comme suit :

- une corrosion faible,
- une bonne sélectivité,

- le fer que l'on retrouve presque dans tous les minerais n'est pas lixivié, c'est pour cette raison et d'autres que la lixiviation alcaline est la méthode la plus utilisée dans la récupération de l'étain à partir des déchets de fer blanc,
- les gangues carbonatées ne sont pas attaquées.

2-4) Cinétique de lixiviation [5] [6][7],[8].

2-4-1) Principes de la lixiviation alcaline

La lixiviation alcaline utilise le plus souvent une solution de soude caustique (NaOH) comme solution d'attaque.

Ce processus de lixiviation a été l'objet de recherches de nombreux chercheurs. Ces derniers ont réussi à établir des principes de base qui régissent la vitesse de dissolution d'un matériau dans une solution déterminée. On peut résumer ces principes comme suit :

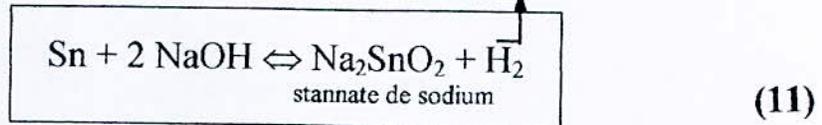
1. La lixiviation peut être définie comme étant un processus de diffusion. La vitesse de dissolution du métal est proportionnelle à la concentration en réactif, la température du bain, l'aire de la surface de ce solide et la vitesse de diffusion à travers la couche de solution adjacente à la surface solide.
2. La vitesse de diffusion des particules solides dans la solution est fonction de l'épaisseur de la couche de diffusion. Elle est inversement proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de mouvement des phases (liquide et solide) l'une par rapport à l'autre.
3. Dans le cas de la lixiviation oxydante, la vitesse d'oxydation est directement proportionnelle à l'aire de la surface du solide et à la pression partielle de l'oxygène.

2-4-2) Mécanismes réactionnels de la lixiviation alcaline

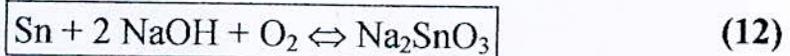
Dans le procédé de lixiviation alcaline des déchets de fer blanc, ces derniers sont traités à chaud par une solution de soude caustique en présence d'un oxydant.

Il résulte de cette attaque du stannate de sodium et éventuellement des sels de plomb.

La réaction chimique sans oxydant est la suivante :



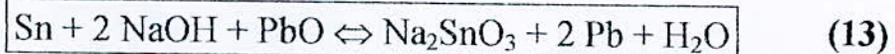
Pour accélérer cette réaction, on ajoute l'oxygène comme oxydant. Dans ce cas, la réaction devient :



D'autres oxydants peuvent être utilisés à la place de l'oxygène. Parmi eux, il y a :

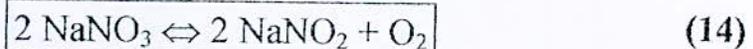
- * l'acétate de plomb $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$,
- * l'oxyde de plomb PbO ,
- * l'oxyde de manganèse MnO_2 ,
- * le nitrate de sodium NaNO_3 .

Par exemple, dans le cas de l'utilisation du PbO , la réaction chimique est la suivante :



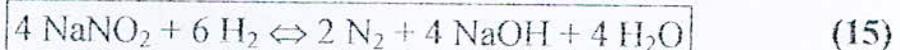
Et dans le cas de NaNO_3 , on a deux étapes :

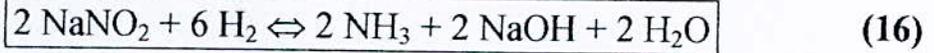
- d'abord le NaNO_3 est dissocié suivant la réaction :



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

Cependant, le processus n'est pas achevé, car le nitrate de sodium NaNO_2 va réagir avec l'hydrogène selon l'une des deux réactions suivantes en donnant du NaOH :





La concentration de NaOH dans la solution est comprise entre 10 et 12%, tandis que la température de lixiviation est entre 70 à 80 °C.

2- 4-3) Processus diffusionnels au cours de la lixiviation.

La lixiviation est un processus complexe hétérogène de réaction des réactifs réagissant avec la partie solide.

La vitesse de lixiviation est la quantité de produit passant dans la solution par unité de temps. Elle dépend de plusieurs facteurs (physiques ou chimiques ou des deux à la fois) :

- la concentration des réactifs [NaOH],
- la température du bain,
- la vitesse d'agitation,
- la surface de la plaque solide.

Cette vitesse change de façon continue au cours de la lixiviation et peut être représentée selon la formule suivante :

$$\boxed{\frac{dc}{dt} = -J \cdot S} \quad (a)$$

tel que :

- 1°) c est la concentration du produit lixivié dans la phase solide,
- 2°) J est la quantité d'élément lixivié passant en solution par unité de temps et par unité de surface de la phase solide (flux de lixiviation),
- 3°) S est la surface du solide.

Le modèle complet du processus hétérogène solide-liquide de la réaction chimique d'échange dans laquelle il se forme une nouvelle phase solide (soluble), peut être représenté comme suit (voir figure 02) :

1. Transport diffusionnel des espèces de la couche liquide vers la surface de la phase solide.
2. Transport de diffusion des réactifs à travers la couche du produit solide de la réaction.
3. Réaction chimique à l'interface.
 - a) Adsorption du réactif.
 - b) Réaction chimique proprement dite.
 - c) Désorption des produits.
4. Diffusion de l'élément solide de la surface de la réaction à travers la couche du produit solide de la réaction.
5. Transport de diffusion du produit soluble de la réaction à travers la couche du liquide adjacente à la surface de la phase solide.

2-4-4) Flux de lixiviation. [5], [8]

Le processus de lixiviation est lié au transfert de matière d'une phase solide à une phase liquide, d'où il sera régi par les lois de diffusion.

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

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

où D_A est le coefficient de diffusion

$\frac{dc_A}{dx}$ est le gradient de concentration dans le sens de la diffusion x .

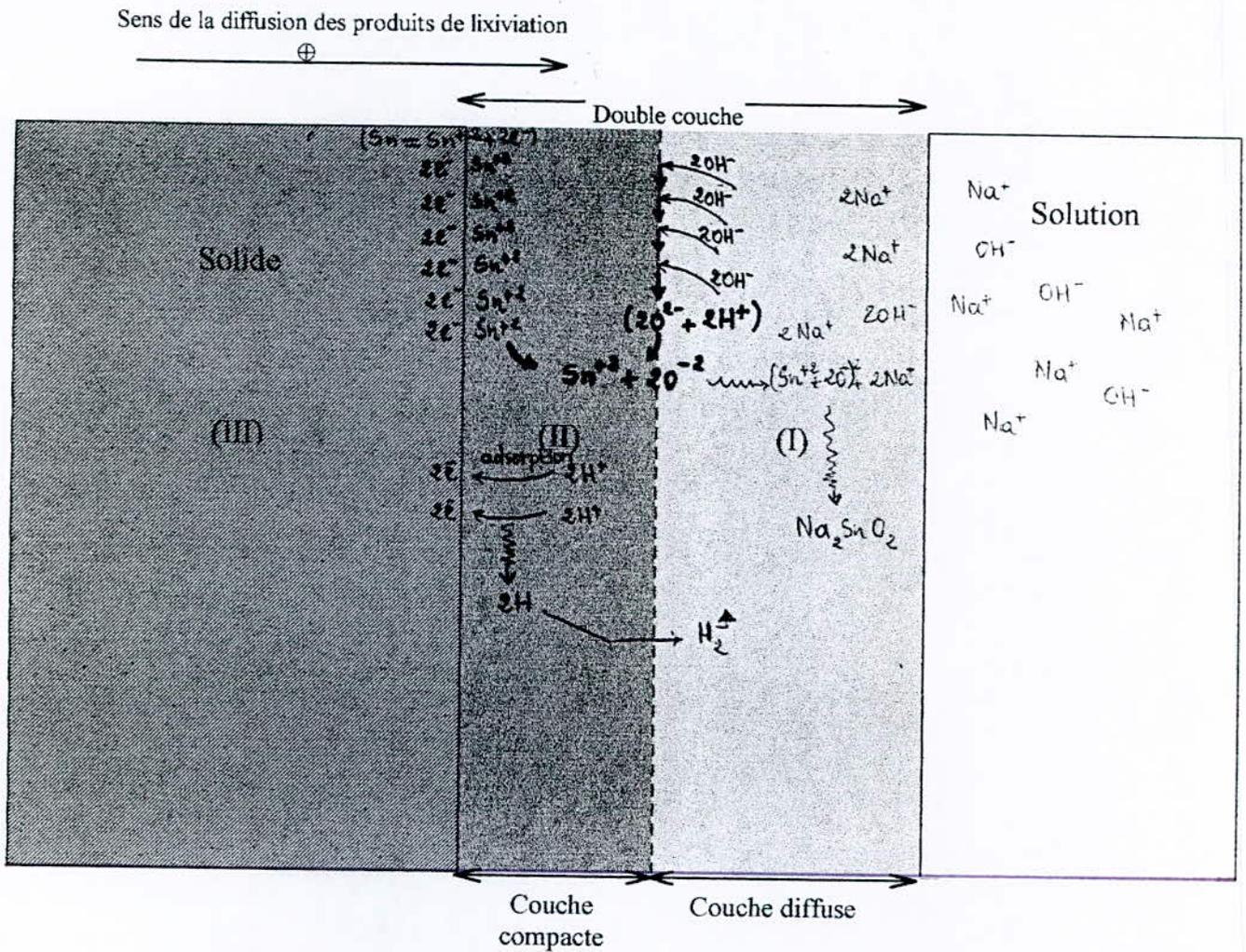


Fig. 02 : Modèle du processus.

Le coefficient de diffusion D_A varie avec la température selon :

$$D_A = D_o \exp(-Q/RT)$$

©

où D_o est une constante

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

L'expression de la diffusion (b) peut être exprimée comme suit :

$$J_A = -D_A \frac{(c_l - c_s)}{\delta} = K_m (c_s - c_l)$$

(d)

tel que : c_l est la concentration en A dans le volume du liquide.

c_s est la concentration en A au niveau de l'interface solide-liquide

δ est l'épaisseur de la couche de diffusion, spécifique de chaque solution.

K_m est le coefficient de transfert de masse = $\frac{D_A}{\delta}$.

2-4-5) Influence des paramètres physico-chimiques.[1] [3] 5]

La lixiviation a pour but de transférer un élément chimique de la phase solide (étain du fer blanc) à la phase liquide, en faisant intervenir deux sortes de phénomènes :

- phénomènes physiques de transfert,
- phénomènes chimiques de transformation des composés.

Dans les procédés de mise en solution, il est nécessaire de réaliser un bon contact entre les phases solides et liquides. La granulométrie et la porosité du solide ayant une influence directe sur la surface d'échange, jouent un rôle important dans la cinétique de lixiviation.

D'autre part, le transfert de l'espèce solubilisée de l'interface solide-liquide au sein de la solution influe directement sur la cinétique. Afin d'accélérer ce phénomène, une agitation de la solution est réalisée soit par barbotage à l'aide d'un gaz comprimé, soit par un agitateur magnétique.

Dans plusieurs cas, l'espèce présente dans le solide sera transformée lors de la lixiviation par action d'un réactif chimique. La vitesse de cette réaction dépend d'une façon générale de plusieurs facteurs :

- concentration du réactif,
- facteurs thermodynamiques : température, pression dans le cas où intervient un élément gazeux, réactif ou produit de la réaction.

⌘ Influence de la température

Selon l'expression (c), une augmentation de la température fait augmenter le coefficient de diffusion. Ce dernier est proportionnel au flux. Cependant, la

température n'est pas le seul paramètre à contrôler puisque au cours de la lixiviation, il y aura formation d'un nuage d'ions Sn^{2+} au niveau de l'interface. Ce nuage formera ainsi une barrière vis à vis de la diffusion et entraînera donc une diminution de la vitesse de lixiviation. Une agitation du bain est extrêmement importante.

⌘ Influence de la composition du bain

Généralement, les bains utilisés dans le procédé de lixiviation de l'étain à partir du fer blanc sont alcalins. En effet, une augmentation de la concentration en réactif fait augmenter la conductivité du bain d'où la diminution de la résistance de la solution.

*DEUXIÈME PARTIE : PARTIE
EXPÉRIMENTALE*



CHAPITRE 3 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES



Dans ce chapitre, nous allons décrire toutes les techniques expérimentales utilisées dans cette étude, en présentant les points suivants :

- matériau utilisé,
- matériels expérimentaux,
- mode opératoire,
- techniques utilisées pour le calcul de l'épaisseur de la couche d'étain lixiviée.

3-1) Matériau utilisé

On a utilisé le fer blanc sans vernis importé des Etats Unis par l'entreprise Nationale des emballages Métalliques (EMB), dont les caractéristiques sont les suivantes :

- épaisseur de la plaque : $e = 0,26 \text{ mm}$,
couche de l'étain (quantité) = $2,8 \text{ g/m}^2 = \text{taux d'étain d'une face}$.

Ce fer blanc est traité par électrolyse dans un bain contenant des ions de chrome. L'échantillon est sous forme d'une plaque de dimensions : $50 \times 50 \times 0,26 \text{ mm}$.

Le long de l'épaisseur d'un échantillon, on est en présence des phases suivantes : voir figure (3).

3-2) Matériel expérimental utilisé

Pour la réalisation de notre travail, nous avons utilisé le matériel indiqué sur la figure (04) qui montre le montage de cette expérience.

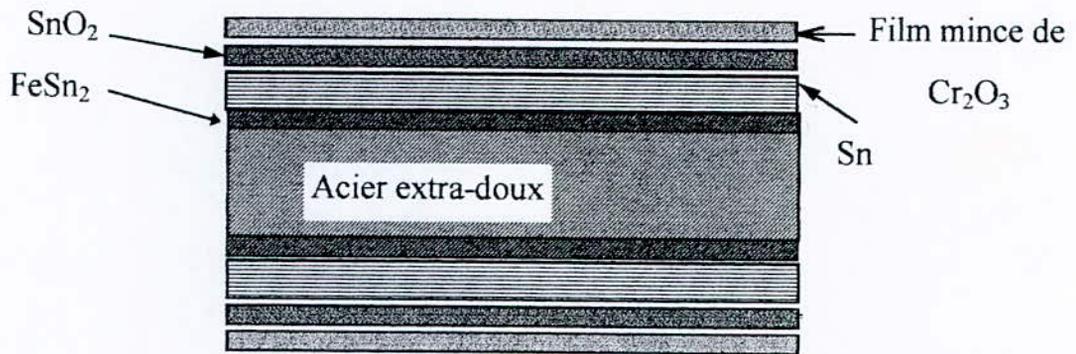


Fig (03) : Coupe transversale d'une plaque de fer blanc.

3-3) Mode opératoire

a - Préparation des plaques :

Avant de procéder à la manipulation, on a prélevé des plaques de fer blanc provenant des déchets urbains (bidons d'huile, boîtes de conserves alimentaires, ...) et on a essayé d'éliminer le revêtement organique (vernis de type polythéréphtalate d'éthylène "PET" et les produits d'impression). Plusieurs procédés ont été utilisés dans ce sens :

1. Essai mécanique (polissage) : après un enrobage à froid et un polissage, on est arrivé à une élimination du revêtement et une partie de l'étain.
2. Traitement par chauffage : on a obtenu par cet essai une élimination de vernis et une disparition de l'étain.
3. Essai de décapage chimique : on l'a réalisé en trois étapes :
 - un dégraissage au trichloroéthylène,
 - un dégraissage alcalin dans une solution de NaOH à 5% pendant 2 minutes,
 - un lavage de neutralisation dans une solution de HNO₃ à 10% pendant 2 minutes.

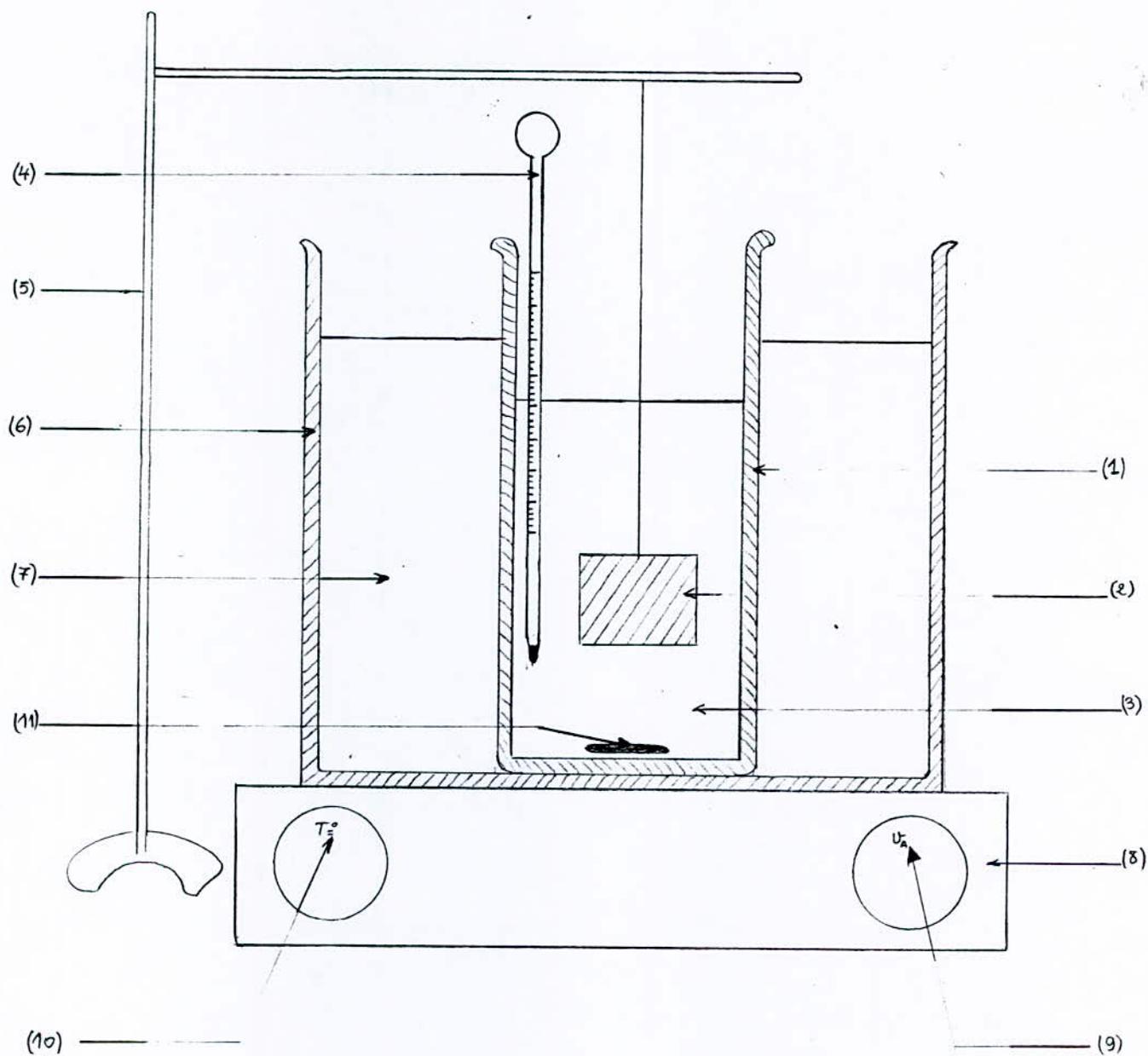


Fig. (04) : Montage de la manipulation de lixiviation de l'étain.

- | | |
|----------------------------------------------|------------------------------------------------|
| (1) : Récipient en Pyrex pour la lixiviation | (7) : Eau |
| (2) : Plaque de fer blanc | (8) : Plaque chauffante + agitateur magnétique |
| (3) : Agent lixiviant : solution de NaOH | (9) : Réglage de la vitesse d'agitation |
| (4) : Thermomètre | (10) : Réglage de la température |
| (5) : Pied | (11) : Barreau magnétique. |
| (6) : Bac métallique | |

b- Préparation de la solution:

Le bain utilisé pour la lixiviation de l'étain est un bain alcalin formé d'une solution aqueuse de soude (NaOH) de 5, 10, 15 %.

Pour préparer ces bains, la soude caustique est diluée suivant les quantités 5g, 10g, 15g, dans 1l d'eau distillée.

c - Description de la manipulation :

Comme montré sur la fig.04, la manipulation est très simple. Elle consiste à immerger une plaque de fer blanc dans un bain de NaOH (alcalin) agité magnétiquement à l'aide d'un agitateur magnétique et porté à une température déterminée.

Ce bain est introduit dans un bain thermostaté (7) afin de maintenir la température à la valeur désirée.

Enfin, un thermomètre à mercure (4) est plongé dans le bain de NaOH pour contrôler la température.

Les concentrations de NaOH utilisées sont respectivement de 1, 5, 10 et 15g/l et les températures prises dans cette manipulation sont de 25, 40, 60 et 80 °C.

3-4) Technique utilisée pour le calcul de la couche d'étain lixiviée.

Faute de moyens d'analyse qui nous permettent de déterminer directement la quantité de l'étain dissout à partir de la solution de lixiviation, on s'est contenté de la calculer à partir de l'épaisseur finale (après lixiviation) de la plaque, en admettant qu'elle lui est inversement proportionnelle. Le principe du calcul de l'épaisseur dans ce cas est simple.

Soient :

e_i : l'épaisseur initiale de la plaque avant la lixiviation $\approx 0,26$ mm,

e_f : l'épaisseur la plaque après lixiviation.

L'épaisseur de la couche d'étain lixiviée est donc obtenue par la différence entre

TROISIÈME PARTIE :
RÉSULTATS ET DISCUSSION

les deux valeurs :

$$e = e_i - e_f \text{ (mm)} \quad (e)$$

L'épaisseur e_f est déterminée à l'aide d'un micromètre dans le laboratoire de Métallurgie de l'ENP. Les résultats obtenus sont confirmés par une autre méthode de mesure, en utilisant un appareil de mesure russe : c'est un comparateur vertical micrométrique de l'ERMA.

La fraction en % de l'étain dissous est donnée par :

$$\frac{e_i - e_f}{e_i} \times 100 \quad (f)$$

tel que $e_i = 0,26$ mm.

En connaissant la valeur de e_f , on peut déduire facilement la fraction d'étain dissout et construire un tableau de valeur de cette fraction dans des conditions différentes.

Pour notre calcul, on a supposé que l'épaisseur de la couche de l'acier doux est égale à 0.15 mm.

RÉSULTATS ET DISCUSSION



CHAPITRE 4 : RESULTATS ET INTERPRETATIONS



Dans ce chapitre, nous allons présenter et interpréter les résultats obtenus lors de notre étude sur la cinétique de lixiviation. Cette étude a pour but de déterminer les paramètres opératoires optimums de la lixiviation alcaline de l'étain à partir du fer blanc. D'une autre façon, on va établir les courbes de la fraction de l'étain dissout dans une solution alcaline en fonction des paramètres suivants :

- la concentration de NaOH,
- l'agitation,
- la température,
- la concentration de l'oxydant PbO,
- le temps.

4-1) Présentation des résultats expérimentaux

Les résultats sont représentés sous forme de tableaux donnant les valeurs de l'épaisseur de la plaque de fer blanc après la lixiviation (e_f) mesurée par un micromètre (ou comparateur vertical micrométrique) et donc la fraction de l'étain dissout en fonction du temps de lixiviation dans des conditions déterminées.

4-1-1) Influence de la sursaturation du bain en NaOH.

	e_f (mm)	Fraction de l'étain dissout	Temps (heures)
T = 25 °C sans agitation [NaOH] = 1 g/l ↗ solution normale	0.249	0,100	1
	0.244	0,150	2
	0.221	0,350	3
	0.170	0,800	4
T = 25 °C sans agitation [NaOH] = 5 g/l ↗ solution sursaturée	0.249	0,100	1
	0.246	0,127	2
	0,210	0,450	3
	0,177	0,750	4

Tableau 01 : Variation de la fraction de l'étain dissout en fonction du temps sans agitation de la solution et à la température ambiante pour 1 et 5 g/l de NaOH.

La figure 05 représente l'évolution de la fraction de l'étain dissout en fonction du temps, sans agitation de la solution et à température ambiante pour deux concentration de NaOH différentes : 1 g/l et 5 g/l.

Ces deux courbes permettent de représenter l'influence de la sursaturation de la solution de NaOH sur la cinétique de lixiviation (voir Interprétation des résultats cf 4-2)).

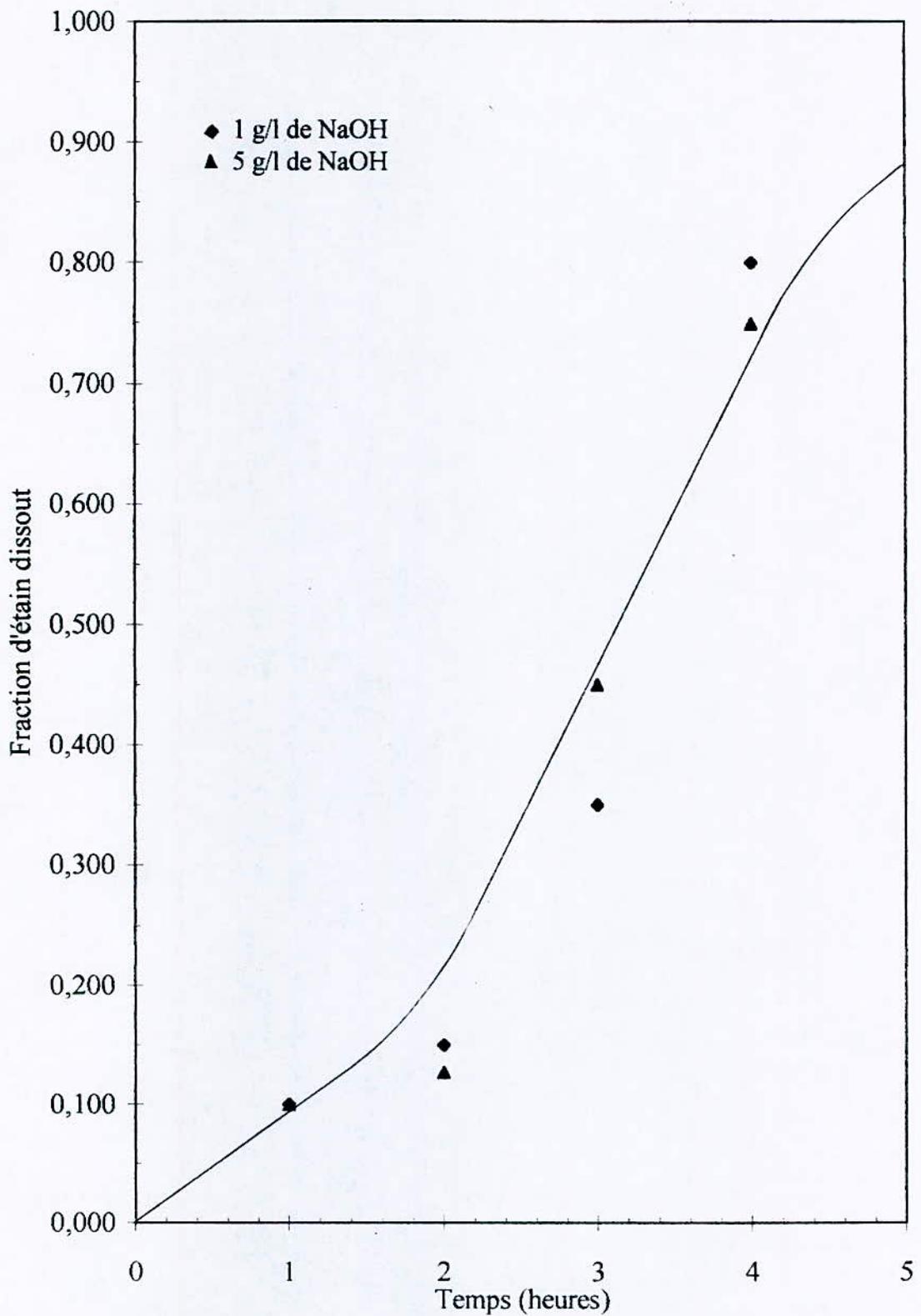


Fig. 05 : Variation de la fraction de l'étain dissout en fonction du temps, sans agitation de la solution et à température ambiante pour 1 et 5 g/l de NaOH.

4-1-2) Influence de l'agitation

Le tableau 02 et la figure 06 représentent la variation de la fraction de l'étain dissout en fonction du temps pour une solution sursaturée (5 g/l de NaOH) agitée. La température du bain est maintenue à l'ambiante.

	e_r (mm)	Fraction de l'étain dissout	Temps (heures)
T = 25 °C	0,240	0,177	1
Solution agitée	0,224	0,327	2
[NaOH] = 5g/l	0.199	0,550	3
↙ solution sursaturée	0.163	0,877	4

Tableau 02 : Variation de la fraction de l'étain dissout en fonction du temps pour une solution de 5 g/l de NaOH agitée et à la température ambiante.

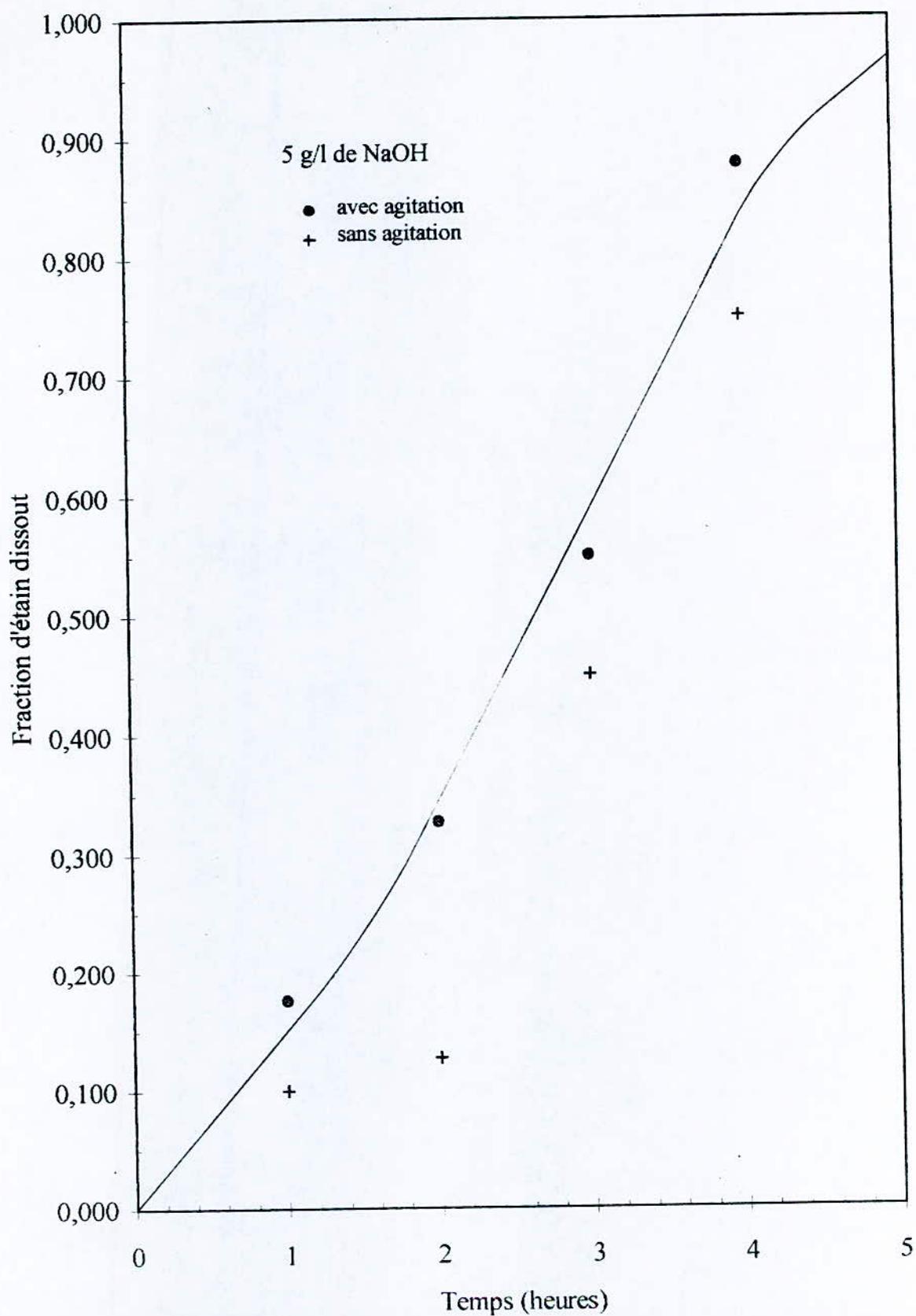


Fig. 06 : Variation de la fraction de l'étain dissout en fonction du temps pour une solution agitée à température ambiante et pour une solution sans agitation

4-1-3) Influence de la température.

Les figures 07 et 08 représentent respectivement la variation de la fraction de l'étain dissout en fonction du temps dans une solution sursaturée 5 g/l de NaOH et agitée pour les températures 40, 60 et 80 °C, et la variation de cette fraction en fonction de la température.

Température (°C)	e_f (mm)	Fraction de l'étain dissout	Temps (minutes)
40	0,244	0,150	7
	0,205	0,500	15
	0,183	0,700	23
	0,163	0,877	30
60	0,216	0,400	5
	0,194	0,600	10
	0,174	0,776	15
	0,161	0,900	23
80	0,213	0,426	4
	0,194	0,600	7
	0,177	0,750	12
	0,161	0,900	15

Tableau 03 : Variation de la fraction d'étain dissout en fonction du temps (solution 5 g/l de NaOH agitée) pour les températures 40, 60 et 80 °C.

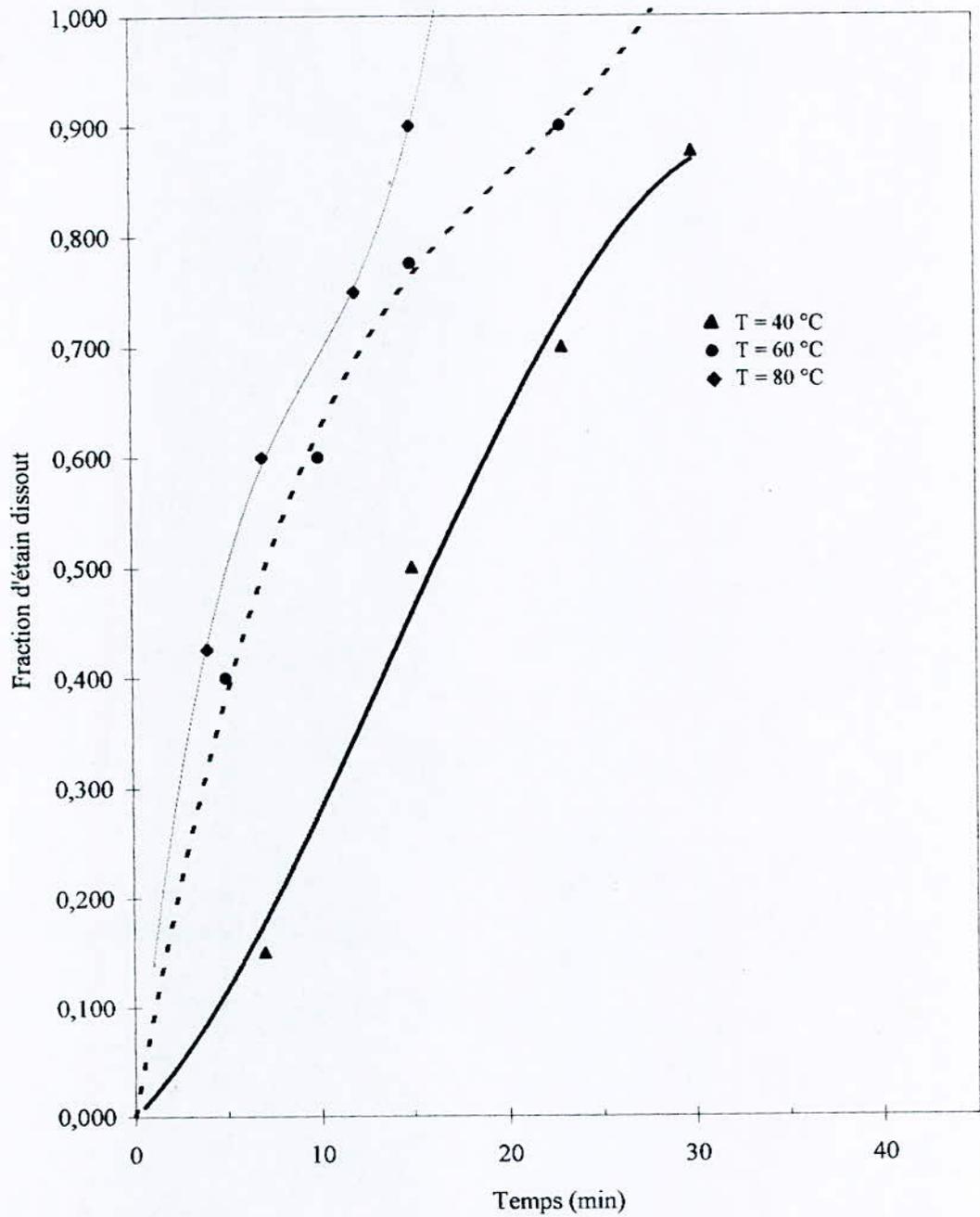


Fig. 07 : Variation de la fraction d'étain dissout en fonction du temps (solution 5 g/l de NaOH) pour les températures 40, 60 et 80 °C

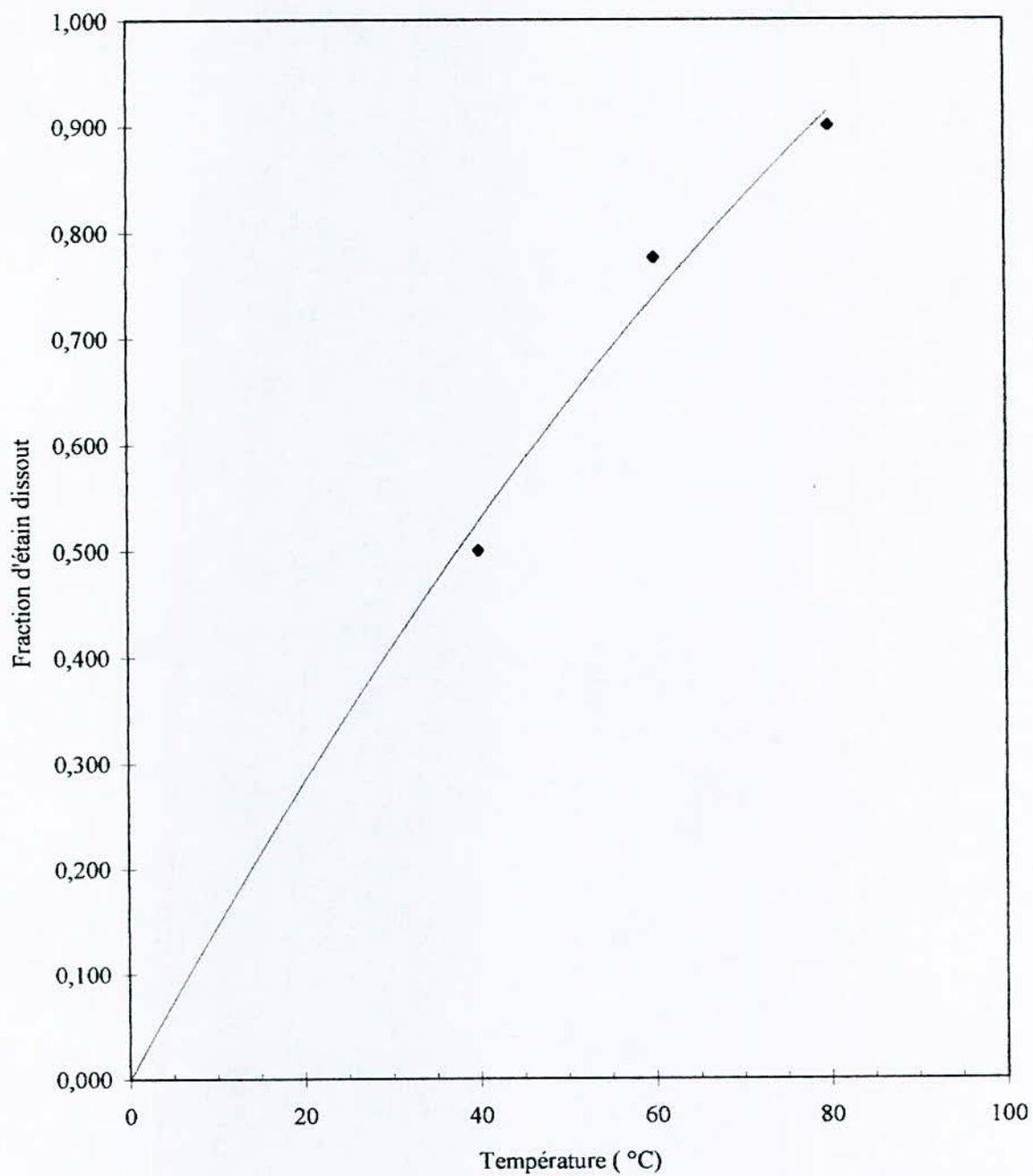


Fig. 08 : Variation de la fraction d'étain dissout dans une solution de 5 g/l de NaOH agitée en fonction de la température du bain (t = 15 min) .

Cette dernière figure permet de montrer l'effet de la température sur la cinétique de lixiviation de l'étain dans un bain alcalin.

4-1-4) Influence de l'oxydant (PbO)

La figure 09 présente l'évolution de la fraction de l'étain dissout dans une solution de 5 g/l agitée à une température $T = 80\text{ °C}$ en présence de 1 g/l d'oxydant (PbO) en fonction du temps.

	e_r	Fraction d'étain dissout x	temps (seconde)
T = 80 °C	0,240	0,176	10
Solution agitée	0,199	0,550	40
5 g/l de NaOH	0,170	0,800	60
+ 1 g/l de PbO	0,163	0,876	80

Tableau 04 : Variation de la fraction d'étain dissout en fonction du temps
($T = 80\text{ °C}$, agitation, 5 g/l NaOH + 1 g/l de PbO).

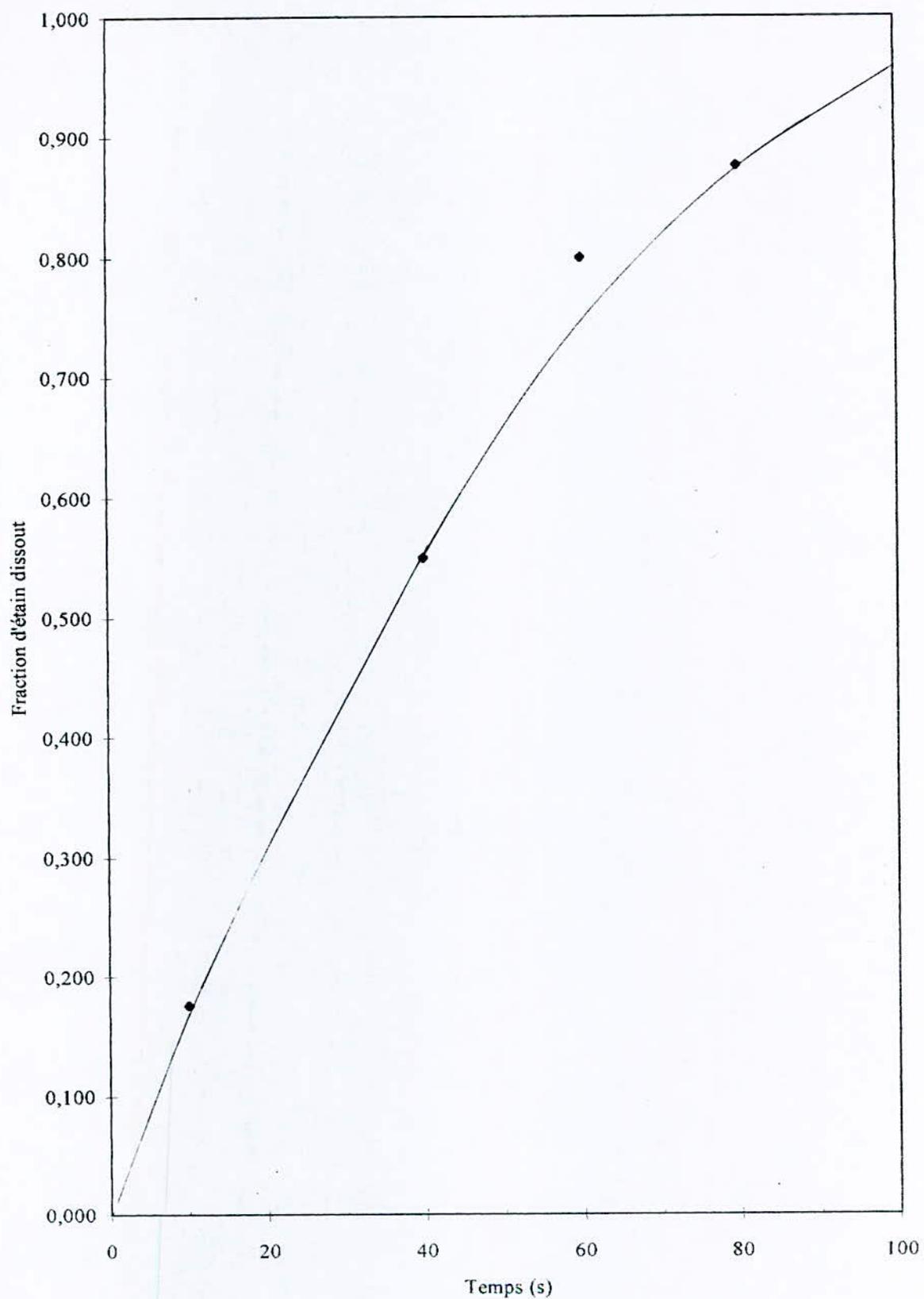


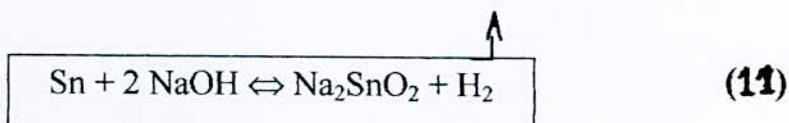
Fig. 09 : Variation de la fraction d'étain dissout en fonction du temps ($T = 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$, agitation, $[\text{NaOH}] = 5 \text{ g/l} + 1 \text{ g/l}$ de PbO).

4-2) Interprétation et discussion des résultats

L'étain dans le fer blanc est sous trois formes :

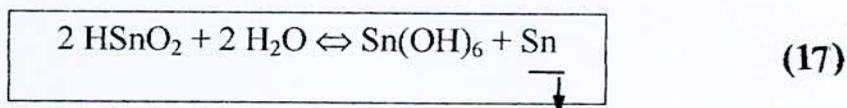
1. oxyde d'étain SnO_2 ,
2. étain libre Sn ,
3. stannite de fer $\text{Fe}(\text{Sn})_2$.

Dans la solution alcaline, l'étain de ces trois formes passe en solution suivant la réaction suivante :



↳ La figure 05 représente la variation de la fraction de l'étain dissout dans une solution normale (1 g/l de NaOH) et une solution sursaturée en NaOH (5 g/l de NaOH) sans agitation, en fonction du temps. La température du bain est à l'ambiante.

Malheureusement, la technique utilisée pour déterminer la fraction d'étain dissout (mesure de l'épaisseur par un micromètre) ne permet pas de mettre en évidence que l'excès de NaOH permet à une partie de l'étain de précipiter selon la réaction:



↳ La figure 06 illustre la variation de la fraction de l'étain dissout en fonction du temps dans une solution (5 g/l avec agitation, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$). Cette figure montre que l'agitation accélère légèrement la réaction de lixiviation, du fait de la diminution du temps de lixiviation.

En effet, l'agitation permet au solvant (NaOH) d'être constamment en contact avec l'étain de la surface de la plaque en créant une vitesse ascendante du fluide porteur supérieure à la vitesse de chute des ions, ce qui minimise l'influence de la diffusion et améliore la vitesse de lixiviation.

Les figures 07 et 08 représentent respectivement l'évolution de la fraction de l'étain dissout en fonction du temps pour différentes valeurs de la températures (40, 60 et 80 °C) et l'évolution de cette fraction en fonction de la température (t = 15 mn). La solution de lixiviation est une solution agitée de 5 g/l de NaOH.

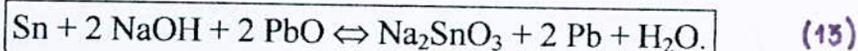
La première figure montre que si on augmente la température, le temps de lixiviation diminue de manière appréciable. A titre d'exemple, pour avoir une fraction d'étain dissout égale à environ 0,9, il faut :

- plus de 4 heures dans le cas où T = 25 °C,
- plus de 30 minutes dans le cas où T = 40 °C,
- plus de 22 minutes dans le cas où T = 60 °C,
- et seulement 15 minutes dans le cas où T = 80 °C.

En effet, cette diminution du temps de lixiviation est due au fait que la température fait augmenter le coefficient de diffusion de l'étain.

La deuxième figure (08) montre également l'effet de la température sur la fraction de l'étain dissout pour un temps donné (15 mn). Cette dernière augmente avec la température.

Par conséquent, le flux de l'étain est continu et rapide au niveau de l'interface solide-liquide. Toutefois, l'addition en faibles quantités d'un oxydant tel que le PbO fait diminuer d'avantage le temps de lixiviation, comme le montre la figure 09. La réaction de lixiviation devient :



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

4-3) Modélisation. [6]

La vitesse de la réaction de lixiviation est contrôlée par les trois phénomènes suivants :

- a) le transfert de masse qui se fait par convection au niveau de l'interface liquide-solide (I),
- b) la diffusion de ce transfert de masse à travers les solides formés (II),
- c) la vitesse de la réaction chimique (III).

Les équations mathématiques de la vitesse de la réaction de lixiviation en terme de fraction de l'étain dissout pour chaque cas sont :

$$\text{a) } F(d,t) = \frac{6avK_m ct}{bd} \dots\dots\dots(1),$$

$$\text{b) } 1-[1-F(d,t)]^{1/3} = \frac{2avK^n ct}{bd} \dots\dots\dots(2),$$

$$\text{c) } 1-2/3 F(d,t) - [1-F(d,t)]^{2/3} = \frac{8avDct}{bd} \dots\dots\dots(3).$$

où

- a : coefficient de stoechiométrie de l'étain à l'état solide,
- b : coefficient de stoechiométrie du lixiviant,
- c : concentration du lixiviant dans la solution alcaline,
- D : coefficient de diffusion effective du lixiviant à travers les solides formés,
- d : diamètre des particules d'étain à l'état solide,
- K : constante de vitesse de réaction chimique,
- K_m : coefficient de transfert de masse,
- n : ordre de la réaction pour la vitesse de réaction de lixiviation contrôlée par la réaction chimique,
- t : temps de réaction,
- v : volume molaire du solide (fer blanc) : c'est le volume du solide pour une mole d'élément qui va se lixivier.

D'après l'allure de nos courbes expérimentales, on constate que la vitesse de la réaction de lixiviation de l'étain du fer blanc est contrôlée par le phénomène (I), c'est à dire par le transfert de masse qui se fait par convection au niveau de l'interface solide-liquide. On a :

$$F(d,t) = \frac{6avK_m ct}{bd} \dots\dots\dots(1)$$

tel que :

$$c = 5 \text{ g/l}$$

$$a = \begin{matrix} 1 \text{ dans SnO}_2 \text{ et Sn libre,} \\ 2 \text{ dans FeSn}_2 \end{matrix}$$

$$b = 1$$

$v = v_s / n_{sn}$. tel que v_s est le volume du solide et n_{sn} est le nombre de moles d'étain.

$$V_s = 5 * 5 * 0.026$$

$$n_{sn} = (0.014 / 118.69)$$

$$d'où \quad v = (5 * 5 * 0.026) / (0.014 / 118.69) = 5.5 \text{ l/mol d'étain}$$

Le diamètre du grain d'étain prend trois valeurs distinctes :

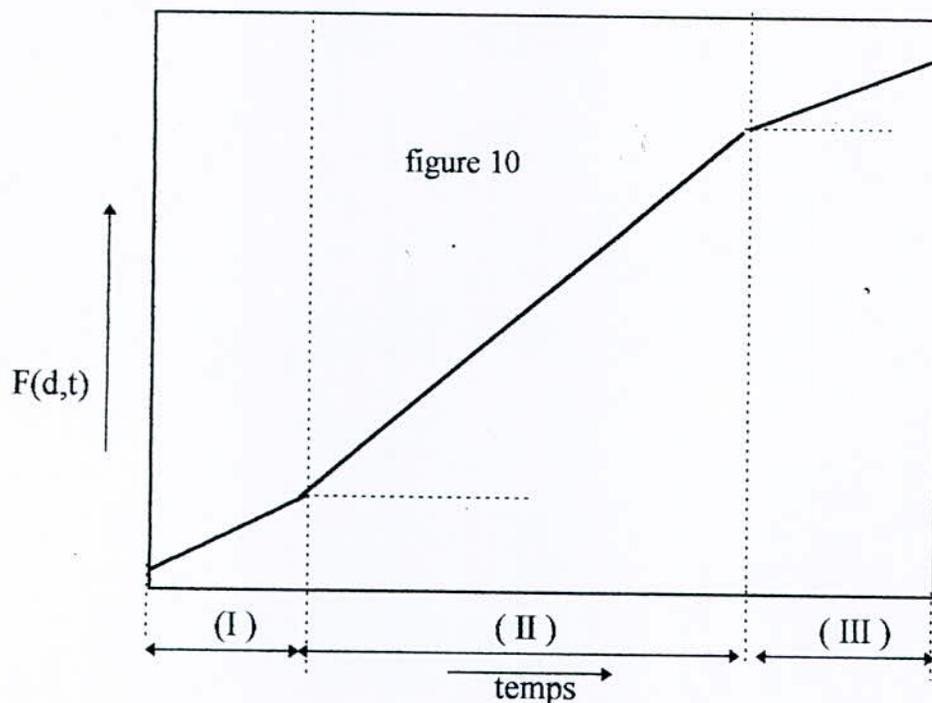
$$d_1 \text{ dans le SnO}_2 \text{ d'où:} \quad F(d,t) = 1.4 K_m t / d_1$$

$$d_2 \text{ dans le Sn libre d'où} \quad F(d,t) = 1.4 K_m t / d_2$$

$$d_3 \text{ dans le FeSn}_2 \text{ d'où} \quad F(d,t) = 3 K_m t / d_3.$$

D'après nos résultats, on peut diviser nos courbes en trois stades linéaires (voir figure 10) :

- la première partie (I) correspond à la dissolution de l'étain de la première couche de la plaque (oxyde d'étain SnO₂),
- la deuxième partie (II) est la plus importante ; elle représente la dissolution de l'étain libre (d₂),
- enfin la troisième partie (III) correspond à la dissolution de l'étain de la couche intermédiaire Fe(Sn)₂ (d₃).



Les pentes α_1 , α_2 , α_3 représentant les valeurs de K_m dans chaque partie, sont calculées à partir de nos courbes expérimentales. les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

T (°C)	Agitation	[NaOH] (g/l)	$(K_m/d_n) / 10^{-3} (s^{-1})$
25	sans agitation	5 g/l	$K_m/d_1 = 0.020$
			$K_m/d_2 = 0.050$
			$K_m/d_3 = 0.009$
25	avec agitation	5 g/l	$K_m/d_1 = 0.03$
			$K_m/d_2 = 0.05$
			$K_m/d_3 = 0.008$
40	avec agitation	5 g/l	$K_m/d_1 = 0.240$
			$K_m/d_2 = 0.422$
			$K_m/d_3 = 0.050$
60	avec agitation	5 g/l	$K_m/d_1 = 0.943$
			$K_m/d_2 = 0.450$
			$K_m/d_3 = 0.066$
80	avec agitation	5 g/l	$K_m/d_1 = 1.286$
			$K_m/d_2 = 0.771$
			$K_m/d_3 = 0.100$
80	avec agitation	5 g/l NaOH+ 1 g/l de PbO	$K_m/d_1 = 12.430$
			$K_m/d_2 = 8.721$
			$K_m/d_3 = 1.310$

Tableau 5 : Valeurs de K_m à partir des courbes expérimentales.

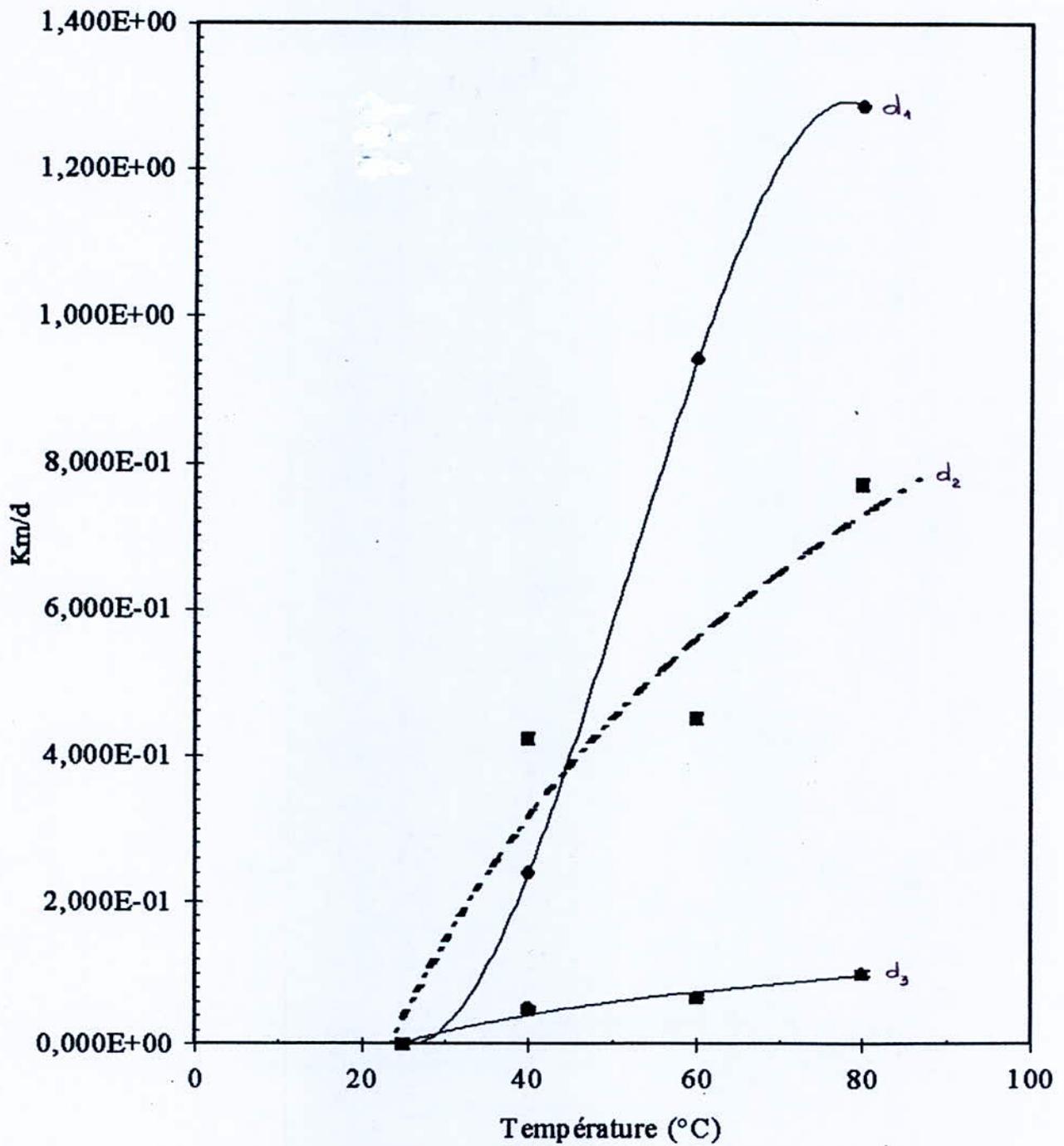


Fig. 11 : Variation du coefficient de transfert de masse en fonction de la température (solution agitée contenant 5 g/l de NaOH).

La figure (11) représente la variation du coefficient de transfert de masse K_m en fonction de la température. On a constaté que K_m augmente considérablement avec la température : l'allure de la courbe correspondant à la dissolution de l'étain libre diffère des autres du fait que la taille des grains de l'étain n'est pas homogène.

Le point singulier de la courbe correspond à d_1 (0.943 s^{-1} pour $T = 80 \text{ °C}$) par rapport aux autres points, est dû au fait que pour des températures voisinant 100 °C , le coefficient de diffusion de l'étain devient important et par conséquent l'apport de l'étain à l'interface liquide-solide est rapide et par conséquent en grande quantité.

En résumé, le coefficient de transport de masse K_m augmente avec l'agitation, la température et surtout en présence d'un oxydant.

CONCLUSION GENERALE

L'étude que nous avons effectuée consistait principalement à étudier l'influence des paramètres (concentration du bain, agitation de la solution, température et addition d'un oxydant PbO) sur la cinétique de lixiviation de l'étain à partir du fer blanc dans une solution chaude de soude.

La cinétique de la réaction de lixiviation est régie par le transport de masse qui se fait par convection au niveau de l'interface liquide-solide.

Ce transfert de masse dépend des conditions suivantes :

- ☞ le liquide doit être constamment en contact avec le solide,
- ☞ l'apport du soluté à l'état solide doit être continu et rapide,
- ☞ il faut éviter la formation des gaz au niveau de l'interface liquide-solide.

Si ces trois conditions sont satisfaites, le coefficient de transfert de masse (K_m) prendra la valeur maximale et le temps de lixiviation la valeur minimale pour une granulométrie donnée de l'étain.

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

1. une solution sursaturée en NaOH (5 g/l) agitée.
2. une température de lixiviation voisine de 90 °C.
3. une addition d'un oxydant tel que le PbO,
4. un temps de lixiviation $t \approx 1 \text{ mn } 20 \text{ s}$.

Avec ces paramètres optimums, on obtient un taux de lixiviation égal à 0,014 g/min de l'étain dissout.

Cependant, au cours de notre expérimentation, nous avons été confrontés à des problèmes pratiques comme manque de moyens d'analyse et de prise de photos.

L'étude que nous avons menée nous a amené à des résultats qui ont besoin d'être complétés, en étudiant l'influence d'autres paramètres (vitesse d'agitation, concentration et type d'oxydant) sur la récupération de l'étain à partir du produit soluble de la réaction de lixiviation.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 . Techniques de l'Ingénieur, traité métallurgie A. 5900, M. 1528, M. 1620, M. 2020, M., 2230, M. 2235, M. 2314, M. 2458.
- 2 . Processus de fabrication des produits d'emballage, rapport de stage présenté à l'E . M . B.
- 3 . Otmani S., "Récupération de l'étain à partir du fer blanc par voie électrolytique en milieu alcalin", P.F.E département de Métallurgie, ENP 1995.
- 4 . B . T . K . Barry and C . J . Thwites, Tin and its alloys and compounds, Ellis 1983.
- 5 . J . D . Gilchrist, Extraction Metallurgy, 3 rd Edition, Pergamon Press 1969.
- 6 . O . Levenspiel, chemical reaction engineering, 2nd Edition, John Wiley and Sons, New York 1972.
- 7 . Hydrometallurgy, Elsevier Science Publishers B . V, Amsterdam 1989.
- 8 . M. E. Djeghlal, " lixiviation alcaline en tas de minerai marginal d'uranium de Timgaouine ", PFE, Département de métallurgie, ENP 1982.

9. K . Winnacker and I . Kuchler, Génie chimique, tome I,
10. La récupération et le recyclage des déchets métalliques, Paris Economie de matières premières 1978.

ANNEXES

Annexe 01	
<u>Propriétés thermiques</u>	
Point de fusion	231,88 °C
Point d'ébullition	2625 °C
Tension de vapeur :	
à 727 °C	$7,4 \times 10^{-6}$ mm Hg
à 1127 °C	$4,4 \times 10^{-2}$ mm Hg
à 1527 °C	5,60 mm Hg
Chaleur latente de fusion	7,08 kJ/g atome
Chaleur latente de vaporisation	296,4 kJ/g atome
Chaleur spécifique à 20 °C	222 J/g/ atome
Entropie normal à 25 °C	57,5 J/kg atome
Conductivité thermique à 20 °C	65 W/m K

Annexe 02	
<u>Propriétés électriques</u>	
Résistivité (étain α) à 0 °C	300 $\mu\Omega$ cm
Température de transition superconductrice	3,73 K
Equivalent électrochimique :	
Sn^{2+}	0,61503 mg/C
Sn^{4+}	0,30751 mg/C

Annexe 03	
<u>Propriétés mécaniques</u>	
Résistance élastique	
à 20 °C	14,5 N/mm ²
à 100 °C	11,0 N/mm ²
à 200 °C	4,5 N/mm ²
Module de Young à 20 °C	49,9 kN/mm ²
Module de rigidité à 20 °C	18,4 N/mm ²
Module massique à 20 °C	58,2 kN/mm ²
Rapport de Poisson	0,357
Résistance à la fatigue après 10 ⁸ cycles à 15 °C	±2,5 N/mm ²
Dureté :	
à 20 °C	3,9 HB
à 100 °C	2,3 HB
à 200 °C	0,9 HB

