

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

par

Eric LASTENOUSE

Ingénieur E.N.S.C.M.



pour l'obtention du

DIPLOME SUPERIEUR DE RECHERCHE

MODELISATION DE L'EXTRACTION
DE L'INDIUM , L'ETAIN ET L'ANTIMOINE
PAR LE TRI-BUTYL-PHOSPHATE , EN MILIEU
CHLORHYDRIQUE

APPLICATION A LA SEPARATION DE
CES METAUX

Soutenu le 1^{er} décembre 1989 devant la Commission d'Examen :

MM.	M.	WOZNIAK	Président, Rapporteur
	J-C.	FISCHER	
	J-M.	DEMARTHE	
	H.	MASSON	

Au moment où cette recherche arrive à sa conclusion , je voudrais adresser à vous tous qui m'avez si bien reçu dans cette Ecole , à commencer par son Directeur, Monsieur LABLACHE-COMBIER , de vifs remerciements.

Un grand témoignage de gratitude pour le Professeur WOZNIAK . L'étendue de son savoir , son analyse pénétrante et sa courtoisie font de lui un maître précieux , un guide sûr . Je ne voudrais pas omettre de rendre hommage à l'équipe du Laboratoire d'Hydrométallurgie , chaleureuse et active . Je ne citerai que ceux qui à plusieurs reprises ont collaboré avec moi : Marie-Françoise DEBREUILLE, avec sa force informatique , et Rémi SAGE aux résultats au dessus de tout soupçon .

Je n'aurai garde d'oublier les Enseignants , le Personnel Technique et le Personnel Administratif chez qui j'ai toujours trouvé le meilleur accueil et un dévouement sans faille .

J'exprime également ma reconnaissance à Messieurs DEMARTHE , FISHER et MASSON de m'avoir fait la faveur de venir faire partie du Jury .

Enfin , je suis redevable à la Direction de METALEUROP d'avoir accepté que cette étude fasse l'objet d'un Diplôme Supérieur de Recherche et d'avoir assuré la dactylographie du présent mémoire . Que les Secrétaires qui se sont chargées de ce travail sachent combien je leur suis obligé de la bonne grâce qu'elles ont déployée au cours de cette tâche exigeante .

	<u>Page</u>
3.4.1 Dosage des H ⁺	57
3.4.2 Dosage de l'indium.....	58
3.4.3 Dosage de l'étain.....	58
3.4.4 Dosage de l'antimoine.....	58
4. <u>EXTRACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE</u>	58
4.1 Contacts de solution HCl 3 N à 9 avec le TBP- Solvesso.....	59
4.2 Modélisation.....	59
5. <u>EXTRACTION DE L'INDIUM</u>	61
5.1 Résultats expérimentaux.....	61
5.2 Modélisation de l'extraction de l'indium.....	70
5.3 Discussion bibliographique des résultats.....	71
6. <u>EXTRACTION DE L'ETAIN</u>	74
6.1 Etude préliminaire : hydrolyse de l'étain IV en solution.....	74
6.1.1 Données de la littérature.....	74
6.1.2 Mesures effectuées.....	75
6.1.3 Prise en compte des données sur l'hydrolyse de Sn(IV).....	77
- niveau d'acidité minimal pour l'extraction de Sn IV.....	77
- niveau d'acidité minimal en cours du do- sage complexométrique de Sn IV par l'EDTA	77
- conservation des solutions stanniques....	77
6.2 Extraction de l'étain IV - Résultats expérimentaux	78

	<u>Page</u>
6.3	Caractérisation des espèces extraites par le TBP.. 82
6.4	Modélisation des isothermes de partage de l'étain (IV)..... 83
6.4.1	Equilibres et constantes..... 83
7.	<u>EXTRACTION DE L'ANTIMOINE.....</u> 85
7.1	Résultats sélectionnés des contacts..... 88
7.2	Modélisation de l'extraction de Sb (V) par le TBP 90
8.	<u>EXTRACTION DE L'INDIUM ET DE L'ETAIN A PARTIR DE SOLUTIONS BINAIRES In-Sn.....</u> 93
8.1	Solutions binaires de concentrations croisées In - Sn..... 93
8.2	Contacts avec rapport O/A variable..... 97
8.3	Extraction avec un solvant plus concentré en TBP.. 99
CHAPITRE III :	<u>APPLICATION DU MODELE A LA SIMULATION</u> 102
1.	<u>RECHERCHE DES CONDITIONS DE MEILLEURE SELECTIVITE.....</u> 104
1.1	Cas de solutions binaires In-Sn..... 104

	<u>Page</u>
1.2 Cas de solutions ternaires In-Sn-Sb.....	108
1.2.1 En l'absence de CaCl ₂ et au-delà de HCl 4N..	108
1.2.2 En présence de CaCl ₂ 3M et 2M <(HCl)< 8M....	112
2. <u>ETUDE DE LA COMPETITION INDIUM-ETAIN DANS UNE BATTERIE</u> <u>D'EXTRACTEURS</u>	113
2.1 Influence du nombre d'étages.....	114
2.2 Influence de la concentration en TBP de la phase organique.....	115
2.3 Profils de concentration dans la batterie d'ex- tracteurs.....	119
<u>CONCLUSION - RESUME</u>	126

TABLE DES ILLUSTRATIONS

	<u>Page</u>
Figure 1 : Isothermes de l'indium. Démonstration d'AFFINEX....	39
Figure 2 : Schéma de l'élaboration du modèle de l'extraction liquide-liquide de In, Sn, Sb.....	53
Figure 3 : Extraction de l'acide chlorhydrique.....	60
Figure 4 : Valeurs du rapport H^+/In dans la phase organique, en fonction de l'indium total.....	68
Figure 5 : Courbes d'extraction d' In^{3+} pour diverses concen- trations du milieu en HCl et $CaCl_2$. Affinement sur l'ensemble des courbes.....	69
Figure 6 : Comparaison entre les courbes d'extraction de l'in- dium en fonction de HCl, obtenues par M. Golinski et par nous-mêmes.....	72
Figure 7 : Seuils de précipitation visible de Sn(IV) en fonc- tion de la concentration en HCl et de la concentra- tion en Sn.....	76
Figure 8 : Courbe d'extraction de l'étain (IV) pour diverses concentrations en HCl et en $CaCl_2$	84
Figure 9 : Extraction de l'antimoine . Résultats expérimentaux sans sélection.....	86
Figure 10 : Extraction de l'antimoine . Résultats expérimentaux après sélection.....	87

	<u>Page</u>
Figure 11 : Courbes d'extraction de l'antimoine (V) pour diverses concentrations en HCl et en CaCl ₂	92
Figure 12 : Extraction de In et Sn(IV) à partir de solutions binaires croisées à l'aide d'un modèle obtenu à partir de solutions monométalliques.....	95
Figure 13 : Courbes d'extraction de In et Sn(IV), à partir de solutions binaires croisées à l'aide d'un modèle affiné sur les courbes issues de l'étude de solutions binaires.....	96
Figure 14 : Courbes d'extraction de In et Sn(IV), à partir d'une solution d'entrée unique et de plusieurs valeurs de O/A, à l'aide du modèle affiné sur solutions monométalliques et solutions binaires.	98
Figure 15 : Courbes d'extraction de In et Sn(IV) à partir d'une solution d'entrée unique pour plusieurs valeurs de O/A et avec un solvant plus riche en TBP.....	101
Figure 16 : Extraction de In ³⁺ et Sn ⁴⁺ avec concentration en HCl croissante en l'absence de CaCl ₂	105
Figure 17 : Extraction de In ³⁺ et Sn ⁴⁺ avec concentration en HCl croissante en présence de CaCl ₂	106
Figure 18 : Extraction de In ³⁺ et Sn ⁴⁺ quand la concentration en HCl croît de 0 à 10 moles/litre.....	107
Figure 19 : Extraction de In ³⁺ , Sn ⁴⁺ , Sb ⁵⁺ quand la concentration en HCl croît de 0 à 10 moles/l.....	109

	<u>Page</u>
Figure 20 : Extraction de In^{3+} , Sn^{4+} , Sb^{5+} quand la concentration en HCl croît de 0 à 10 moles/l, en présence de CaCl_2	110
Figure 21 : Extraction de In^{3+} , Sn^{4+} , Sb^{5+} quand la concentration en HCl croît de 0 à 10 moles/l.....	111
Figure 22 : Simulation de la compétition In-Sn dans une batterie d'extracteurs. Influence du nombre d'étages.	116
Figure 23 : Simulation de la compétition In-Sn dans une batterie d'extracteurs. Influence de la teneur en TBP du solvant.....	118
Figure 24 : Profil des concentrations à la sortie de chaque étage dans une batterie d'extracteurs à 3 étages. In phase aqueuse.....	121
Figure 25 : Profil des concentrations à la sortie de chaque étage dans une batterie d'extracteurs à 3 étages. In phase organique.....	122
Figure 26 : Profil des concentrations à la sortie de chaque étage dans une batterie d'extracteurs à 3 étages. Sn phase aqueuse.....	123
Figure 27 : Profil des concentrations à la sortie de chaque étage dans une batterie d'extracteurs à 3 étages. Sn phase organique.....	124
Figure 28 : Flow-sheet schématique d'une batterie de 3 extracteurs montrant les teneurs en In et Sn aux entrées et à la sortie de chaque étage.....	125

B I B L I O G R A P H I E

- (1) NOIROT P.A. : Thèse " Logitiels d'étude et de prévision des extractions par solvants : application à la valorisation des solutions de chlorure de nickel ". Université des Sciences et Techniques de Lille - 27 sept. 1985.
- (2) NOIROT P.A. et WOZNIAK M. : Computing of liquid-liquid equilibria II - sous presse.
- (3) RENON H. : Deviations from ideality in electrolyte solutions. Found. Comput. Aided. Chem. Proc. Des., Proc. Int. Conf., 2 (1980) 53-82.
- (4) BROMLEY L. : Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions - AIChE Journal, 19 (1973), 313-320.
- (5) BROMLEY L., SING D., RAY P., SRIDHAR S. et READ S. Thermodynamic properties of sea salt solutions. AIChE Journal , 20 (1974), 326 - 335.
- (6) GOLINSKI M. : Extraction of tin and indium with tributyl-phosphate - Nukleonika, XVII, 9/1972, 439-449.
- (7) ZOLOTOV Y. et GOLOVANOV V. : Influence of the concentration of a macro-element on the extraction of micro-elements in the extraction of complex acids - Russian Journal of Inorganic Chemistry - 17 (4) - 1972 - 580,583.
- (8) SOKOLOV A. et ZOLOTOV Y. : Suppression of the extraction of micro-elements in the extraction of indium from bromide solutions by tributyl-phosphate - Russian Journal of Inorganic Chemistry, 17 (4), 1972, 584-586.

- (9) GOLOVANOV V. : Quantitative description of the influence of the acidity of the aqueous phase on the extraction of metals in $H_2O - HCl - MCl_n - TBP$ systems - Russian Journal of Inorganic Chemistry, 27 (5), 1982, 717-719.
- (10) P. PASCAL : Nouveau Traité de Chimie Minérale, 1963, Tome VIII, pp. 376-378.
- (11) G. CHARLOT : L'analyse qualitative et les réactions en solution, 1957, 246-247.
- (12) G. CHARLOT : Les réactions chimiques en solution. L'analyse qualitative minérale, 1969, pp. 325 - 327.

Les ouvrages suivants ont fourni certains logarithmes de constantes d'équilibre :

- * The application of thermodynamics to extractive metallurgy with chloride solutions. A review.
D.M. MUIR Warren Spring Laboratory.
- * Stability constants of metal-ion complexes.
Part I. Inorganic Ligands
Compiled by L.G. Sillon
The Chemical Society - Burlington House
LONDON, W1 V OBN
- * Stability constants of metal ion complexes.
Part A - Inorganic Ligands
Compiled by E. HÄGFELDT
IUPAC Chemical Data Series n° 21
PERGAMON PRESS

I N T R O D U C T I O N

L'industrie métallurgique connaît ces dernières années des bouleversements profonds dûs à la modification des conditions techniques économiques et par suite sociales.

Les minerais des métaux non ferreux sont devenus plus pauvres en métaux majeurs (cuivre, plomb, zinc, nickel...) et ont donc vu augmenter leurs teneurs en impuretés et leur complexité ce qui a pour conséquence d'accroître la difficulté de leur traitement, en premier chef par les moyens traditionnels, et de rendre malaisée la rentabilité dudit traitement.

Il s'en suit une volonté d'adapter les unités de production existantes à ingérer des matières premières plus diverses, tout en dégagant du profit, et surtout de mettre au point de nouveaux procédés consommant moins d'énergie et capables de valoriser des métaux non usuels, présents en petites quantités dans les matières premières et recherchés pour des usages très particuliers (électronique, optique, thermique).

En même temps se manifeste une exigence sans cesse grandissante d'une haute pureté.

Pour répondre à ces évolutions du marché, en d'autres termes demande et utilisation de métaux peu communs ou composés métalliques très purs, il est nécessaire pour le producteur de posséder une grande capacité d'adaptation pour suivre rapidement cette demande.

Dans ce contexte évolutif l'hydrométallurgie se montre une technique efficace, et en son sein l'extraction liquide-liquide un moyen de séparer les métaux en solution riche de possibilités. Mais la mise au point de process d'extraction par les moyens expérimentaux classiques est longue, parfois délicate, leur interprétation fastidieuse d'où l'intérêt de disposer d'un modèle mathématique de l'extraction des métaux concernés, qui permet par calcul sur ordinateur la simulation de process. Grâce à ce moyen il est possible :

- * de prévoir les flowsheets (nombre d'étages, disposition, organisation des flux, composition des phases) qui conduiront à une séparation optimale des métaux de valeur, tout en atteignant des puretés compatibles avec leur commercialisation, ce qui doit permettre d'aller rapidement à l'essai en grandeur réelle.
- * de fournir des chiffres qui serviront de base aux évaluations économiques, sans lesquelles aucun procédé industriel n'existe.
- * d'établir les meilleures conditions de marche des ateliers de production, de les contrôler et les réguler.

* d'élargir l'éventail des matières premières traitables grâce à la capacité de simuler le traitement de matières premières inconnues. L'adaptation des paramètres de marche d'un atelier industriel au traitement d'une nouvelle matière première peut alors être envisagée à tout moment grâce à un tel modèle.

Il faut même considérer que le procédé hydrométallurgique ne trouve sa pleine efficacité que s'il est accompagné de son modèle mathématique. Au delà de son intérêt technique ou scientifique déjà mentionné : suppression d'expérimentation préliminaire et gestion optimisée de la fabrication, ce dernier fournit surtout commodément des données de base pour la prévision et la gestion économiques d'une fabrication. Point n'est besoin de longues explications. L'évolution de l'économie mondiale, la compétition internationale, l'apparition de nouveaux pays producteurs ont fait disparaître quelques rentes de situation des producteurs des pays industrialisés de longue date, les obligeant à des modifications de structure importantes et à participer activement à la course aux techniques nouvelles.

La possession d'outils informatiques de modélisation de process s'avère indispensable pour aller au moins aussi vite que les concurrents. Elle permet en outre d'assurer une liaison continue avec les impératifs économiques.

La présente étude constitue les premiers maillons d'une telle chaîne, pour une installation industrielle de production d'indium. Elle est motivée par le développement de nouvelles applications de l'indium parmi lesquelles on peut citer les composés III-V, films transparents conducteurs utilisés en affichage et en photovoltaïque et les oxydes mixtes étain indium qui permettent de multiplier l'effet de serre par trois, qui ont rendu particulièrement attractive la récupération de cet élément, fréquemment inclus dans les minerais des métaux non ferreux usuels.

Il arrive qu'au cours de process métallurgiques, à cause de recyclages internes, l'indium se concentre dans certaines phases en des sites privilégiés. C'est à partir de l'attaque chlorée de telles phases que l'on obtient des solutions d' In^{3+} , accompagné d'autres métaux, qui seront ensuite soumises à l'extraction liquide-liquide.

Il existe déjà des procédés de séparation In - Sn - Sb par des solvants de type éther ou cétone (méthyl - isobutyl cétone en particulier), mais ils sont coûteux et mettent en jeu des produits volatils, engendrant des risques d'inflammation, d'explosion et d'insalubrité des ateliers. D'où cette étude de l'extraction de l'indium par le tributylphosphate dilué dans un solvant aromatique peu volatil, et sa séparation d'avec l'étain et l'antimoine.

Notre travail a donc consisté à établir un modèle général décrivant correctement le partage des éléments présents entre la phase aqueuse, constituée à partir de l'alimentation de l'installation et la phase organique extractante. Le modèle comprenant essentiellement des grandeurs thermodynamiques caractérisant les espèces chimiques en présence, provient du traitement des mesures expérimentales par des programmes de calculs préexistants. Ceux-ci sont issus de la thèse de P.A. Noirot (1) intitulée : Logiciels d'étude et prévision des extractions par solvants : application à la valorisation des solutions de chlorure de nickel.

L'établissement du modèle a comporté les étapes suivantes :

- 1) étude expérimentale de l'extraction de l'étain, l'indium, l'antimoine en milieu chlorydrique. D'abord ces métaux pris isolément, puis dans des solutions polymétalliques en milieu HCl ou HCl + Ca Cl₂ .
- 2) obtention des paramètres régissant ces extractions grâce aux programmes de calcul (affinement des paramètres appropriés).
- 3) utilisation de ces paramètres pour la prévision et l'optimisation des circuits d'extraction en vue de leur transposition industrielle.
- 4) confrontation avec ces profils de résultats industriels disponibles. En raison de leurs caractères confidentiels les points trois et quatre ne sont pas développés dans le présent mémoire.

L'exposé des résultats de notre travail suivra le plan ci-après.

- Présentation du modèle utilisé pour la représentation des équilibres chimiques mis en jeu lors de l'extraction par solvants.
- Présentation des programmes de calcul qui en découlent
- Mise en oeuvre de ces programmes de calculs, programmes utilitaires de constitution de fichiers. Exemples d'application de ces programmes.

- Partie expérimentale. Description des méthodes et des moyens utilisés pour les extractions et les analyses.

- Résultats de ces extractions, modélisation sur
 - . indium
 - . étain (IV)
 - . antimoine (V)
 - . étain + indium

- application : détermination des zones de meilleure sélectivité.

CHAPITRE I

MODELE UTILISE POUR LA REPRESENTATION
DES EQUILIBRES CHIMIQUES MIS EN JEU
LORS DE L'EXTRACTION PAR SOLVANTS

1.1. INTRODUCTION

Le modèle représentant l'extraction liquide-liquide qui a été utilisé est constitué à partir :

- des données chimiques caractérisant les équilibres mis en jeu :
 - . espèces chimiques
 - . constantes d'équilibre
- des coefficients d'activité de ces espèces
- des équations de conservation de la masse des différents constituants (bilans).

En vue de la mise en oeuvre du modèle les données suivantes devront être fournies :

- 1 les valeurs des constantes d'équilibre (ou constantes de stabilité) qui caractérisent chacun des équilibres.
- 2 les coefficients d'interaction physique à introduire dans le calcul des coefficients d'activité.
- 3 Les concentrations des divers constituants participant aux équilibres.

Les paramètres 1 et 2 peuvent être recherchés dans la littérature, mais il serait miraculeux d'y trouver tous ceux dont on a besoin pour le calcul des concentrations à l'équilibre d'un nouveau système. Pour déterminer les constantes et coefficients inconnus on a recours au programme de calcul AFFINEX, dont il sera question un peu plus loin.

Le modèle mathématique représentant les équilibres d'extraction liquide-liquide a donné naissance à un certain nombre de programmes de calcul, dont deux ont été utilisés dans le présent travail :

- a) le programme AFFINEX , déjà mentionné ci-dessus, pour la détermination à partir de mesures expérimentales des constantes d'équilibres et coefficients d'interaction inconnus.

- b) le programme INSTALLEX pour la simulation d'installations comportant des batteries d'extracteurs, avec toutes sortes de configurations possibles des circuits. On peut ainsi évaluer les performances d'une installation pour des conditions données sans avoir recours à l'expérimentation.

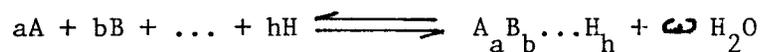
2. LES FONDEMENTS THEORIQUES

2.1 Les espèces à l'équilibre

Un système liquide-liquide peut être décrit sous forme de la réaction de N_c constituants qui réagissent entre eux pour former N_s espèces différentes.

Les constituants sont des entités chimiques qui servent à constituer toutes les espèces en présence. Leurs concentrations sont indépendantes les unes des autres, au sens mathématique.

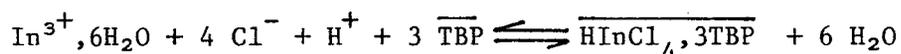
L'équation de formation d'une espèce peut s'écrire :



Les coefficients stoechiométriques a, b, c, \dots, ω pouvant être ≥ 0

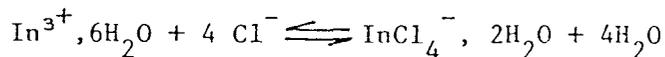
Les constituants A, B, \dots, H sont hydratés mais afin de ne pas allonger le libellé de la réaction, les molécules d'eau liées à A, B, \dots, H n'ont pas été écrites. Ce sont elles qui, libérées, en totalité ou partie, au cours de la réaction se retrouvent dans le ωH_2O .

Exemple : équilibre de la formation du complexe $\overline{HInCl_4}, 3TBP$



Les espèces surlignées appartiennent à la phase organique.

Autre exemple : formation du complexe InCl_4^-



qui peut être considéré comme la variante du précédent équilibre avec les coefficients de H^+ et TBP égaux à zéro.

La constante thermodynamique de formation correspondant à de tels équilibres, s'écrit dans sa forme la plus générale :

$$(1) \quad \beta_T = \frac{\{A_a B_b \dots H_h\} \{H_2O\}^\omega}{\{A\}^a \{B\}^b \dots \{H\}^h}$$

Où les accolades symbolisent les activités.

Si des espèces se retrouvent dans les deux phases, elles seront caractérisées par deux constantes de stabilité distinctes.

Par exemple, pour $\overline{\text{HInCl}_4, 3 \text{TBP}}$, l'expression de cette constante thermodynamique de formation s'écrit :

$$\beta_T \frac{\overline{\text{InHCl}_4, 3\text{TBP}}}{\overline{\text{InHCl}_4, 3\text{TBP}}} = \frac{\{\overline{\text{HInCl}_4, 3\text{TBP}}\} \{\text{H}_2\text{O}\}^6}{\{\text{In}^{3+}, 6\text{H}_2\text{O}\} \{\text{Cl}^-\}^4 \{\text{H}^+\} \{\overline{\text{TBP}}\}^3}$$

Etant donné que les équations de conservation des masses (bilans) mettent en jeu des concentrations, les constantes thermodynamiques sont converties en constantes de concentrations .

$$(2) \quad \beta = \frac{[A_a B_b \dots H_h]}{[A]^a [B]^b \dots [H]^h} = \frac{\gamma_A \gamma_B^b \dots \gamma_H^h}{\gamma_{A_a B_b \dots H} \{H_2O\}^\omega} \beta_T$$

γ_J Coefficient d'activité de l'espèce ou composant J.

Les crochets indiquent qu'il s'agit de concentrations, les unités étant celles du paragraphe 2-3.

En reprenant l'exemple de $\text{HInCl}_4, 3\text{TBP}$, la constante de concentration s'écrit :

$$\beta \frac{\text{HInCl}_4, 3\text{TBP}}{\text{HInCl}_4, 3\text{TBP}} = \frac{\gamma_{\text{In}^{3+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^4 \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{TBP}}^3}{\gamma_{\text{HInCl}_4, 3\text{TBP}}} \beta \frac{\text{HInCl}_4, 3\text{TBP}}{\text{HInCl}_4, 3\text{TBP}}$$

Les coefficients d'activité des espèces aqueuses qui souvent résultent d'interactions ions-ions, peuvent varier beaucoup en comparaison de ceux des espèces organiques électriquement neutres.

De ce fait, dans le modèle proposé, on considérera seulement les coefficients d'activité des espèces aqueuses. Les espèces organiques sont présumées idéales. En fait leurs coefficients d'activité sont inclus dans les constantes d'équilibre. La constante de concentration de $\text{InHCl}_4, 3\text{TBP}$ devient :

$$\beta \frac{\text{HInCl}_4, 3\text{TBP}}{\text{HInCl}_4, 3\text{TBP}} = \gamma_{\text{In}^{3+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^4 \gamma_{\text{H}^+} \beta' \frac{\text{HInCl}_4, 3\text{TBP}}{\text{HInCl}_4, 3\text{TBP}}$$

(β' inclut les coefficients d'activité des espèces organiques)

2.2 Calcul des coefficients d'activité

De nombreuses fonctions théoriques ou semi-empiriques sont proposées pour la prédiction des coefficients d'activité des électrolytes, même dans des solutions concentrées (2). Parmi elles, il a été retenu la représentation de Bromley (3,4) qui gère les écarts à l'idéalité des solutions de mélanges d'électrolytes par des interactions binaires. Le nombre de paramètres à ajuster s'en trouve notablement diminué.

Un coefficient d'activité d'une seule espèce J est donné par l'équation suivante :

$$(3) \quad \log \gamma_J = \frac{-A\gamma Z_J^2 I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + \sum B_{JK} \bar{Z}_{JK}^2 [K]$$

avec Z_{JK} : charge moyenne de J et K

$$\bar{Z}_{JK} = \frac{|Z_J| + |Z_K|}{2}$$

$$B_{JK} = \frac{(0,06 + 0,6 B_{JK}) (Z_J Z_K)}{\left(1 + \frac{1,5}{|Z_J Z_K|} I\right)^2} + B_{JK}$$

I : Force ionique de la solution $I = 1/2 (\sum Z_i^2 C_i)$

$[K]$: Molalité des espèces ou composants en moles/kg d'eau

Z_K : Charge de K

$A\gamma$: Constante de Debye-Hückel

B_{JK} : Coefficient d'interaction entre K et J.

Dans le modèle de Bromley, l'indice K se rapporte seulement aux ions de signe opposé à celui de l'ion J.

L'activité de l'eau est déterminée à l'aide du coefficient osmotique Φ .

$$(4) \quad \ln \{H_2O\} = - \frac{\sum [J]}{55,5} \Phi$$

avec $1 - \Phi$

$$\frac{1 - \Phi}{\ln 10} = A\gamma \left[Z_+ Z_- \left| \frac{I}{3} \right|^{1/2} \sigma - (0,06 + 0,6 B) \left| Z_+ Z_- \left| \frac{I}{2} \right| \Psi - B \frac{I}{2} \right.$$

$$\sigma = \frac{3}{I^{3/2}} \left(1 + I^{1/2} - \frac{1}{1 + I^{1/2}} - 2 \ln(1 + I^{1/2}) \right)$$

$$\Psi = \frac{2}{aI} \left\{ \frac{1 + 2aI}{(1 + aI)^2} - \frac{\ln(1 + aI)}{aI} \right\}$$

et

$$B = \frac{4 \sum_J \sum_K B_{JK} Z_{JK}^{-2} [J][K]}{\sum [J] \sum Z_{JK}^2 [J]}$$

$$\left| Z_+ Z_- \right| = \frac{\sum Z_J^2 [J]}{\sum [J]}$$

$$a = \frac{1.5}{\left| Z_+ Z_- \right|}$$

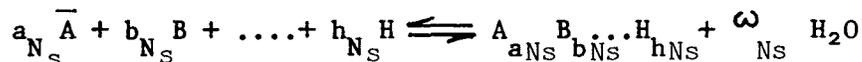
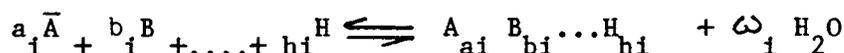
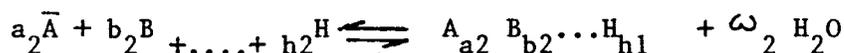
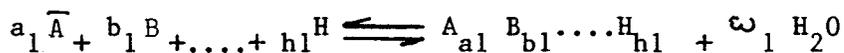
Les avantages de ce modèle sont le nombre réduit de paramètres à ajuster (B_{JK}) et la possibilité de déterminer des valeurs de B_{JK} introuvables dans la littérature, à partir des paramètres individuels ($B_{JK} = B_J + B_K + \delta_J \times \delta_K$).

En dépit des approximations contenues dans le modèle, Bromley a observé de bonnes corrélations dans le cas d'électrolytes simples pour des forces ioniques allant jusqu'à 6 M.

2.3 Equations de conservation de la masse

La condition de conservation de la masse est appliquée aux divers constituants :

Supposons que A soit le seul constituant organique. Il se forme N_s espèces régies par le système de N_s équilibres.



Afin de garder toute sa généralité à l'expression de ce système, les espèces de type $A_{ai} B_{bi} \dots H_{hi}$ appartenant à la phase organique n'ont pas été surlignées.

La concentration des espèces de type $A_{ai} B_{bi} \dots H_{hi}$, s'écrit en utilisant l'équation 2 :

$$C_i = \left[A_{ai} B_{bi} \dots H_{hi} \right] = \beta_i \left[A \right]^{ai} \left[B \right]^{bi} \dots \left[H \right]^{hi}$$

ou $\bar{C}_i = \left[A_{ai} B_{bi} \dots H_{hi} \right] = \bar{\beta}_i \left[A \right]^{ai} \left[B \right]^{bi} \dots \left[H \right]^{hi}$

selon que l'espèce est aqueuse ou organique.

Les équations de conservation de la masse peuvent alors s'écrire

$$(5) \quad \begin{aligned} q_A &= \bar{V} \left[A \right] + m \sum_{i=1}^{N_{cA}} a_i C_i + \bar{V} \sum_{i=N_{cA}+1}^{N_{cA}} a_i \bar{C}_i \\ q_B &= m \left[B \right] + m \sum_{i=1}^{N_{cA}} b_i C_i + \bar{V} \sum_{i=N_{cA}+1}^{N_{cA}+1} b_i \bar{C}_i \\ &\vdots \\ q_H &= m \left[H \right] + m \sum_{i=1}^{N_{cA}} h_i C_i + \bar{V} \sum_{i=N_{cA}+1}^{N_{cA}+1} h_i \bar{C}_i \end{aligned}$$

où m = masse d'eau, en kg

N_{cA} = nombre d'espèces aqueuses

N_s = nombre total d'espèces

\bar{V} = volume de phase organique, en dm^3 .

$\left[\right]$ = molalité d'un constituant aqueux, à l'équilibre, en moles/kg d'eau.

$\left[\bar{} \right]$ = concentration d'un composant organique à l'équilibre, en moles/ dm^3 .

C_i = molalité d'une espèce aqueuse, à l'équilibre, en moles/kg d'eau.

\bar{C}_i = concentration d'une espèce organique, à l'équilibre, en moles/ dm^3 .

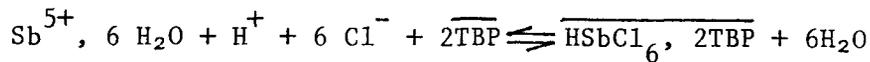
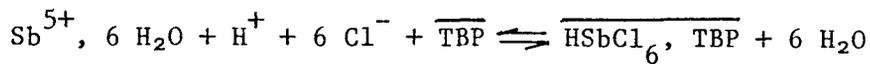
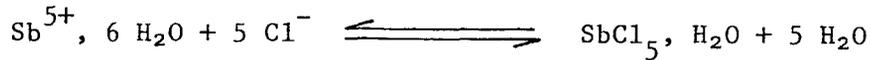
q_x = Nombre de moles du composant x dans le système connu à partir de

la composition de l'alimentation c'est-à-dire :

$$q_x = m X_{Ti} + v \overline{X}_{Ti}$$

X_{Ti} et \overline{X}_{Ti} étant respectivement les concentrations totales de X initialement présentes dans les phases aqueuse et organique.

Exemple : L'antimoine(V) donne lieu aux équilibres :



Les équations de conservation de la masse sont :

$$\overline{q_{TBP}} = \overline{V} [\overline{TBP}] + \overline{V} [\overline{SbHCl_6}, \overline{TBP}] + 2\overline{V} [\overline{SbHCl_6}, 2\overline{TBP}]$$

Soit, en remplaçant la concentration des complexes par leur valeur en fonction des constituants et des constantes d'équilibre :

$$\overline{q_{TBP}} = \overline{V} [\overline{TBP}] + \overline{V} \left[\beta_2 [Sb^{5+}][H^+][Cl^-]^6 [\overline{TBP}] + 2\beta_3 [Sb^{5+}][H^+][Cl^-]^6 [\overline{TBP}]^2 \right]$$

De la même façon, il vient :

$$\overline{q_{Sb}} = m [Sb^{5+}] + m\beta_1 [Sb^{5+}][Cl^-]^5 + \overline{V} \left[\beta_2 [Sb^{5+}][H^+][Cl^-]^6 [\overline{TBP}] + 2\beta_3 [Sb^{5+}][H^+][Cl^-]^6 [\overline{TBP}]^2 \right]$$

$$\overline{q_{Cl}} = m [Cl^-] + 5m\beta_1 [Sb^{5+}][Cl^-]^5 + 6\overline{V} \left[\beta_2 [Sb^{5+}][H^+][Cl^-]^6 [\overline{TBP}] + \beta_3 [Sb^{5+}][H^+][Cl^-]^6 [\overline{TBP}]^2 \right]$$

$$\overline{q_H} = m [H^+] + \overline{V} \left[\beta_2 [Sb^{5+}][H^+][Cl^-]^6 [\overline{TBP}] + \beta_3 [Sb^{5+}][H^+][Cl^-]^6 [\overline{TBP}]^2 \right]$$

3. LES PROGRAMMES DE CALCUL

Les programmes informatiques ont été développés sur la base des équations 1 à 5 .

- 1) Pour l'affinement des paramètres inconnus du modèle, (constantes de stabilité, coefficients d'interaction) à partir de données expérimentales : programme AFFINEX.
- 2) Pour simuler une batterie de cellules d'extractions liquide-liquide : programme INSTALLEX.

3.1. Programme AFFINEX

Ce programme est destiné à établir le modèle thermodynamique par ajustement de ses paramètres inconnus. En d'autres termes il permet de calculer les paramètres (constantes de stabilité, coefficients d'interaction) que l'on ne connaît pas encore parce que ne figurant ni dans des tables, ni dans des comptes-rendus de travaux antérieurs par exemple.

Le programme recalcule à partir des concentrations totales des divers constituants et du jeu des paramètres connus et inconnus. (mais auxquels on a attribué une valeur estimée plausible) la grandeur expérimentale, qui prend le nom de Y_{calci} . Il utilise la méthode des moindres carrés pour déterminer, en modifiant la valeur des paramètres à affiner, la condition pour laquelle la somme S des écarts quadratiques est minimale.

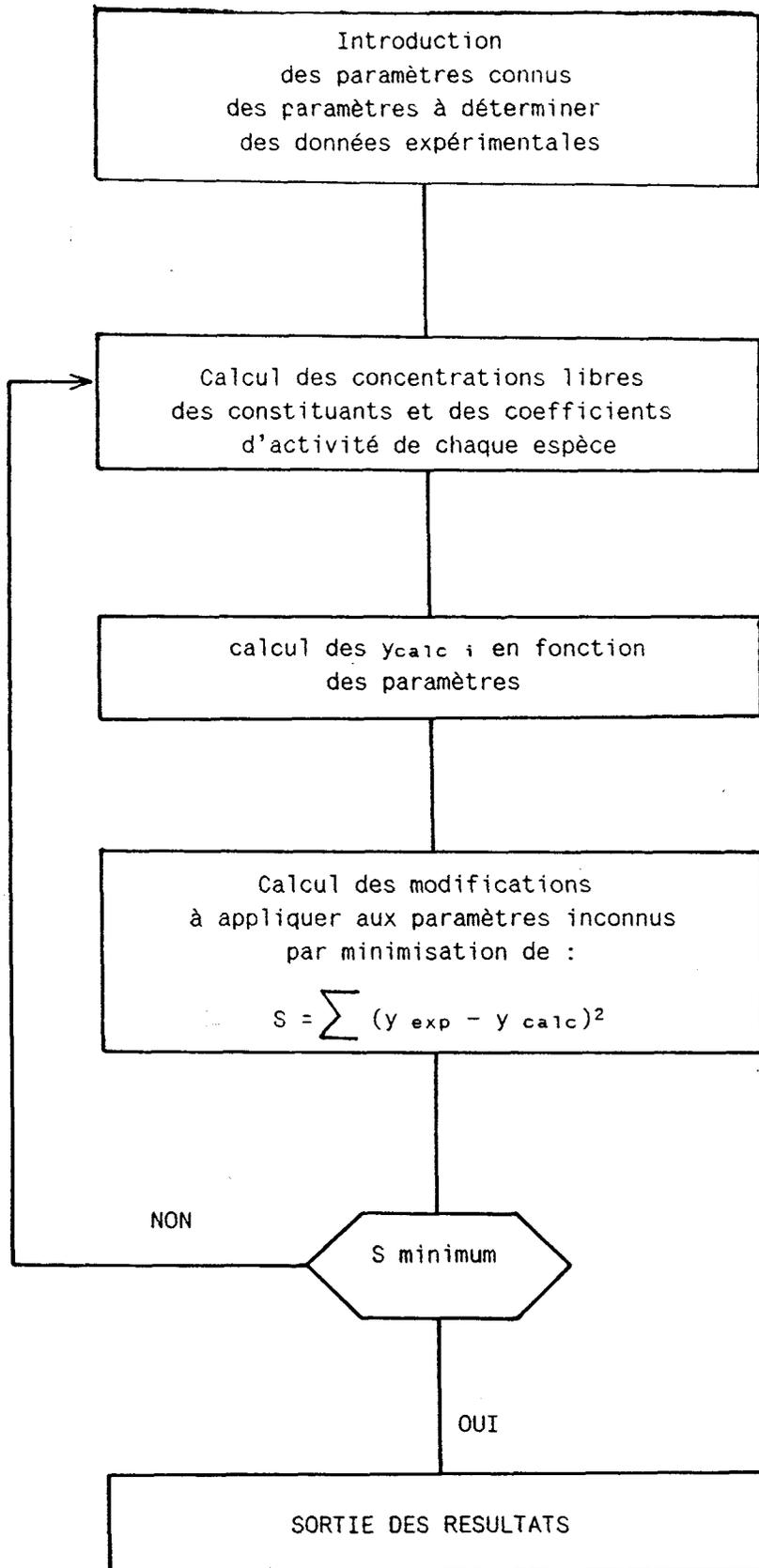
$$S = \sum_{i=1}^{n_p} (Y_{\text{expi}} - Y_{\text{calci}})^2 = \text{minimum}$$

n_p = nombre de points expérimentaux

Y_{expi} = quantité à l'équilibre mesurée

Y_{calci} = valeur correspondante calculée

La somme S est minimisée, par le truchement du calcul de sa dérivée par rapport aux paramètres à affiner en usant une méthode itérative. Le processus de minimisation est répété pour diverses hypothèses et la valeur la plus petite obtenue de S indique le modèle le plus probable.



ORGANIGRAMME DU PROGRAMME AFFINEX

3.1.2. Mise en oeuvre du programme AFFINEX

3.1.2.1. Entrées

3.1.2.1.1. Paramètres thermodynamiques

Ces paramètres sont divisés en 2 catégories.

- Les paramètres connus, issus de la documentation ou d'affinements antérieurs, qui seront maintenus constants durant le processus d'affinement.
- Les paramètres à affiner, correspondant à des hypothèses à propos de l'existence d'espèces, de leurs coefficients stoechiométriques ou de leurs coefficients d'interaction.

3.1.2.1.2. Points expérimentaux et bilan masse

Il est commode de regrouper les points expérimentaux en courbes. Pour chaque courbe, il faut introduire :

- Le nombre de points
- La masse d'eau et le volume de phase organique pour chaque point expérimental i
- L'ordonnée $X_{\text{exp } i}$
- L'abscisse $Y_{\text{exp } i}$
- Le nombre total de moles de chaque constituant

Il est à remarquer que dans un but de simplification tous les calculs de la présente étude ont été faits en utilisant dans les phases aqueuses les molarités (nombre de moles/unité de volume d'eau) et non les molalités (nombre de moles/unité de poids d'eau). Les volumes d'eau sont assimilés à la masse d'eau correspondante.

3.1.2.2. Sorties

Le résultat le plus important est l'écart type sur la variable à affiner.

$$s = \left(\frac{S}{N_p - N_R} \right)^{1/2}$$

N_r nombre de paramètres déterminés
 N_p nombre de points expérimentaux

Autres sorties

- Valeurs numériques des paramètres fixés et affinés.
- Estimation des incertitudes sur les paramètres affinés.
- Tracé des points expérimentaux et de la courbe calculée pour illustrer leur adéquation.

3.1.2.3. Exemple d'utilisation du programme AFFINEX

Supposons que l'on veuille affiner les constantes d'équilibre de l'indium à partir des isothermes de partage dans diverses conditions expérimentales.

Préalablement à l'affinement, il faudra avoir organisé les données en fichiers, lesquels sont de deux sortes :

- Les fichiers de constantes, qui comprennent les informations sur les constituants, sur les complexes et leurs constantes d'équilibre et les coefficients d'interaction.
- Les fichiers de données expérimentales (un par courbe) qui rassemblent les résultats des dosages des constituants avant et après contact.

3.1.2.3.1. Fichier de constantes

Ce type de fichier regroupe les données sur tous les composants et espèces chimiques contenus dans le système :

- Nature et caractéristiques des composants.
- Stœchiométrie et caractéristiques des espèces (complexes, phase d'appartenance, charge, degré d'hydratation)

- Grandeurs thermodynamiques (constantes d'équilibre, coefficients d'interaction).

- Tableau des interactions

Pour le constituer, on utilise un programme nommé "INTRO". Lors de son utilisation apparaissent sur l'écran des questions auxquelles il est fourni des réponses en langage clair (en général des nombres), à l'exception de celle concernant le tableau d'interaction, qui doit être constitué suivant des règles formulées un peu plus loin.

Exemple : Constitution d'un fichier de constantes pour l'indium.

Constituants : 1 : In³⁺ (6H₂O) AQ
 2 : H⁺ AQ
 3 : Cl⁻ AQ
 4 : TBP ORG

Complexes

N°	Formule chimique	Perte d'eau	Phase	Code stoechiométrique				Logarithme de la constante
				In	H	Cl	TBP	
1	In Cl ⁺⁺ , 5H ₂ O	1	AQ	1	0	1	0	1
2	In Cl ₂ ⁺ , 4H ₂ O	2	AQ	1	0	2	0	1,5
3	In Cl ₃ , 3H ₂ O	3	AQ	1	0	3	0	1,55
4	In Cl ₄ ⁻ , 2H ₂ O	4	AQ	1	0	4	0	-1
5	In Cl ₃ , 2TBP	6	ORG	1	0	3	2	- 20
6	In Cl ₃ , 3TBP	6	ORG	1	0	3	3	1
7	HIn Cl ₄ , 2TBP	6	ORG	1	1	4	2	- 20
8	HIn Cl ₄ , 3TBP	6	ORG	1	1	4	3	- 0,8
9	HCl, TBP	6	ORG	0	1	1	1	-3,999
10	HCl, 2TBP	6	ORG	0	1	1	2	-3,727

- Codification stoechiométrique des complexes :
les colonnes correspondent aux constituants dans l'ordre de leur liste ci-dessus. On place dans la colonne du constituant son coefficient stoechiométrique.

- Constitution du tableau des interactions :
Tout d'abord on définit la liste des coefficients d'interaction. Théoriquement tous les ions et molécules neutres ont des interactions les uns sur les autres. Mais afin d'éviter que les calculs n'atteignent un trop grand degré de complication, on applique les règles limitatives suivantes:
 - Il ne sera considéré que les interactions binaires c'est-à-dire l'interaction d'une espèce sur une seule autre.
 - Il n'y a d'interaction qu'entre espèces de charge de signes opposés, ou d'espèce chargée avec une espèce neutre.
 - On regroupe les interactions par "familles" d'espèces voisines par rapport à une espèce de charge opposée.

Exemple :

Le coefficient d'interaction de In^{3+} vis-à-vis de Cl^- sera également celui de In^{3+} vis-à-vis de InCl_4^- et de InCl_3^0 ainsi que celui de Cl^- vis-à-vis de InCl_2^{2+} et InCl_2^+ .

Ce qui, dans l'exemple que nous avons choisi, amène à écrire :

Coefficients d'interaction espèces intervenant	N° du coefficient	Valeur
$\text{In}^{3+}, \text{InCl}^{++}, \text{InCl}_2^+ / \text{Cl}^-, \text{InCl}_3,$ InCl_4^-	1	0,01
$\text{H}^+ / \text{Cl}^-, \text{InCl}_3, \text{InCl}_4^-$	2	0,20

Après avoir ainsi répertorié les interactions entre espèces en fonction des critères précédemment énoncés, on attribue un numéro aux différents coefficients d'interaction ainsi identifiés, puis on dresse le tableau.

	TBP	In ³⁺	H ⁺	Cl ⁻	InCl ¹⁺⁺	InCl ₂ ⁺	InCl ₃	InCl ₄ ⁻	2TBP, InCl ₃	3TBP, InCl ₃	2TBP, HInCl ₄	3TBP, HInCl ₄	TBP, HCl	2TBP, HCl
TBP	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
In ³⁺	0	0	0	1	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0
H ⁺	0	0	0	2	0	0	2	2	0	0	0	0	0	0
Cl ⁻	0	1	2	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
InCl ¹⁺⁺	0	0	0	1	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0
InCl ₂ ⁺	0	0	0	1	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0
InCl ₃	0	1	2	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
InCl ₄ ⁻	0	1	2	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
2TBP, InCl ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3TBP, InCl ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2TBP, HInCl ₄	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3TBP, HInCl ₄	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
TBP, HCl	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2TBP, HCl	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Chaque ligne et chaque colonne correspond à un constituant ou un complexe, disposés dans l'ordre utilisé dans le tableau du début de fichier de constantes. A l'intersection de la ligne d'une espèce et de la colonne d'une espèce qui a une interaction avec la première, on écrit le numéro de leur coefficient d'interaction. Lorsqu'il n'y a pas d'interaction entre l'élément de la ligne et celui de la colonne, on écrit un zéro.

Le tableau ainsi obtenu doit être symétrique, par rapport à sa diagonale.

3.1.2.3.2. Fichier de données expérimentales

Pour constituer un fichier de données expérimentales, qui servira à apporter ces données dans le programme AFFINEX, on a recours au programme EXPE. Lors de sa mise en oeuvre, apparaissent sur l'écran des questions auxquelles on répond en clair. Aucune question ne nécessite une réponse sous une forme codée.

Le fichier contient essentiellement les concentrations totales des constituants, disposées suivant l'ordre fixé dans le fichier des constantes et les concentrations en phases organiques et aqueuses des éléments sur lesquels va s'effectuer l'affinement.

3.1.2.3.3. Programme AFFINEX - Définition du problème et affinement

Avant d'entreprendre l'affinement des paramètres du modèle, il est nécessaire de préciser la nature de la variable expérimentale qui servira de support au calcul. Dans le cas présent ce sera In en phase organique que l'on peut choisir de représenter en fonction de l'indium aqueux, ce qui revient à considérer les isothermes de partage classiques.

$$\text{In org} = f(\text{In aq})$$

Cette ordonnée est égale à la somme des concentrations des complexes de l'indium en phase organique, soit avec l'hypothèse envisagée :

$$\left[\overline{\text{In}}_{\text{org}} \right] = \left[\overline{\text{InCl}}_{3,2\text{TBP}} \right] + \left[\overline{\text{InCl}}_{3,3\text{TBP}} \right] + \left[\overline{\text{HInCl}}_{4,2\text{TBP}} \right] + \left[\overline{\text{HInCl}}_{4,3\text{TBP}} \right]$$

C'est donc une combinaison linéaire de concentrations que l'on introduit sous la forme d'une suite de 0 et de 1, placés aux positions des constituants et complexes dans la liste fixée dans le fichier des constantes, et qui sont les facteurs multiplicatifs des concentrations de ces constituants et complexes.

Le tableau ci-dessous illustre cette procédure, toujours pour l'exemple de l'indium et de ses complexes :

		codes	
		Abcisse (In aqueux)	Ordonnée (In organique)
<u>Constituants</u>	In^{3+}	1	0
	H^+	0	0
	Cl^-	0	0
	$\overline{\text{TBP}}$	0	0
<u>Complexes</u>	InCl^{++}	1	0
	InCl_2^+	1	0
	InCl_3	1	0
	InCl_4^-	1	0
	$\overline{\text{InCl}_3, 2\text{TBP}}$	0	1
	$\overline{\text{InCl}_3, 3\text{TBP}}$	0	1
	$\overline{\text{HInCl}_4, 2\text{TBP}}$	0	1
	$\overline{\text{HInCl}_4, 3\text{TBP}}$	0	1
	$\overline{\text{HCl}, \text{TBP}}$	0	0
	$\overline{\text{HCl}, 2\text{TBP}}$	0	0

. Affinement :

Pour commencer, il convient de classer les paramètres du modèle en trois catégories :

- Les paramètres connus avec certitude, que l'on maintiendra constants au cours des affinements.
- Les paramètres inconnus, auxquels on affectera des valeurs jugées plausibles mais qui resteront fixes, lors d'un calcul d'affinement.
- Les paramètres inconnus sur lesquels portera l'affinement.

L'art de l'affinement consistera à trouver un juste équilibre entre valeurs plausibles des paramètres fixes et valeurs à affiner de manière à obtenir la meilleure coïncidence de la courbe calculée avec les points expérimentaux ainsi qu'un écart-type relatif du même ordre que l'erreur relative expérimentale.

Il est commun d'attribuer des valeurs plausibles aux constantes des complexes aqueux et d'affiner les constantes des complexes organiques, mais ce n'est pas une obligation.

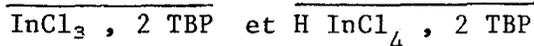
En fin de calcul si l'adéquation de la courbe calculée et des points expérimentaux n'est pas très bonne, on modifie (avec doigté) les constantes des complexes aqueux et on recommence l'affinement sur les constantes de complexes organiques jusqu'à ce que cette adéquation soit satisfaisante.

Il existe aussi des indicateurs chiffrés qui renseignent sur le déroulement du calcul. Les écarts types (matrice et global), qui deviennent égaux en fin de calcul, doivent conduire à des écarts-type relatifs du même ordre que l'erreur relative expérimentale. Des valeurs grandes de ces écarts-type signifient que le système comporte un ou des éléments erronés. Si au fil de l'affinement l'erreur croît, l'écart-type restant constant, un paramètre affiné croissant continuellement ou décroissant continuellement, l'espèce associée à ce paramètre n'a aucune influence, ce qui revient à dire n'existe pas.

En reprenant l'exemple de la modélisation des isothermes d'extraction de l'Indium, il a été introduit pour les constantes d'équilibre des complexes en phase aqueuse des valeurs issues de la littérature, éventuellement retouchées.

Les valeurs des complexes organiques sont toutes issues d'affinements.

L'historique des affinements successifs ne sera pas étalé en ces pages, signalons seulement que les complexes organiques :



se sont avérés sans influence dans les calculs et ont donc été éliminés du modèle en leur affectant une constante d'équilibre très petite ($\log \beta = -20$).

Le listing issu du dernier affinement est reproduit pages 37 et 38.

Les valeurs des constantes d'équilibre et coefficients d'interaction qu'il a fournies ont permis de déterminer les isothermes calculées de l'indium et de les tracer, ainsi que les points expérimentaux sur la figure 1.

Informations apportées par le listing AFFINEX

Le début du listing rappelle les données introduites pour le calcul d'affinement :

- nom du fichier de constantes
- liste des constituants avec leur hydratation, charge et phase dans laquelle on les trouve,
- liste des complexes avec leur stoechiométrie suivant codage habituel, nombre de molécules d'eau perdues, logarithme de la constante d'équilibre et phase dans laquelle est présent le complexe,
- liste des courbes expérimentales avec le nom du fichier de données expérimentales,
- valeurs initiales de logarithmes de constantes d'affinement et coefficients d'interaction,
- indication codée des paramètres sur lesquels est pratiqué l'affinement : on reprend la liste des complexes aqueux et organiques dans l'ordre du tableau des complexes et on les désigne par un chiffre : 1 si l'affinement porte sur eux, ou 0 s'ils ne sont pas concernés.

Sur l'exemple choisi, dont on trouve le listing en page 37, cette indication apparaît sous le nom de clef d'affinement, et l'on voit donc que ce dernier a porté sur les complexes 6 et 8 de la liste des complexes c'est-à-dire sur $\overline{\text{InCl}_3, 3\text{TBP}}$ et $\overline{\text{HInCl}_4, 3\text{TBP}}$.

Après la zone réservée aux commentaires commence l'impression des résultats de calcul.

Pour chaque tour, on trouve :

- écart-type matrice : calculé à partir des corrections apportées aux paramètres originaux pour arriver aux paramètres corrigés. Fournit la valeur approximative de ce que sera l'écart-type final.
- écart-type global : calculé à partir des écarts entre courbe calculée et points expérimentaux. Au fil des tours, lorsque les paramètres s'affinent, cet écart-type doit devenir égal à l'écart-type matrice.

En fin d'affinement, quand les écarts-types globaux et matrice sont devenus égaux, l'écart-type définitif est imprimé, puis les valeurs définitives des logarithmes des constantes d'équilibre et coefficients d'interaction, suivis de l'estimation de leur incertitude. Seuls les paramètres sur lesquels a porté l'affinement sont suivis de cette estimation. Elle est indiquée égale à zéro pour les autres paramètres.

La version la plus évoluée du programme fournit en outre la reliabilité, qui est égale à la racine carrée du quotient de la somme des carrés des écarts sur les y par la somme des carrés des y expérimentaux, le tout multiplié par 100 pour être exprimé en % :

$$\begin{aligned}\text{écart-type } s &= \left(\frac{S}{N_p - N_r} \right)^{1/2} \\ \text{reliabilité } R &= \left(\frac{S}{\sum Y^2_{\text{expi}}} \right)^{1/2} \times 100\end{aligned}$$

Cette grandeur caractérise, mieux que l'écart-type, la qualité de l'affinement. Dans la mesure où il est effectué une normalisation au moyen des Y^2_{expi} il permet plus aisément de comparer des affinements portant sur des mesures très différentes.

LISTING DU PROGRAMME AFFINEX

FICHER DE DONNEES : 4InORG4v2

CONSTITUANT	1	In3+	CHARGE	+3	AQ.
CONSTITUANT	2	H+	CHARGE	+1	AQ.
CONSTITUANT	3	Cl-	CHARGE	-1	AQ.
CONSTITUANT	4	TBP	CHARGE	+0	ORG.

COMPLEXE	1	1 0 1 0	DESHYDR.	1	Log BETA:	1.000	AQ.
COMPLEXE	2	1 0 2 0	DESHYDR.	2	Log BETA:	1.500	AQ.
COMPLEXE	3	1 0 3 0	DESHYDR.	3	Log BETA:	1.550	AQ.
COMPLEXE	4	1 0 4 0	DESHYDR.	4	Log BETA:	-1.000	AQ.
COMPLEXE	5	1 0 3 2	DESHYDR.	6	Log BETA:	-20.000	ORG.
COMPLEXE	6	1 0 3 3	DESHYDR.	6	Log BETA:	.748	ORG.
COMPLEXE	7	1 1 4 2	DESHYDR.	6	Log BETA:	-20.000	ORG.
COMPLEXE	8	1 1 4 3	DESHYDR.	6	Log BETA:	-1.009	ORG.
COMPLEXE	9	0 1 1 1	DESHYDR.	0	Log BETA:	-3.999	ORG.
COMPLEXE	10	0 1 1 2	DESHYDR.	0	Log BETA:	-3.727	ORG.

COURBE NUMERO :	1	FICHER :	TBPIn0
COURBE NUMERO :	2	FICHER :	TBPIn3A
COURBE NUMERO :	3	FICHER :	TBPIn4A
COURBE NUMERO :	4	FICHER :	TBPIn5
COURBE NUMERO :	5	FICHER :	TBPIn7

VALEURS INITIALES DES PARAMETRES :
1.0000/ 1.5000/ 1.5500/ -1.0000/-20.0000/ .7478/-20.0000/ -1.0093/ -3.9990
/ -3.7270/ .0100/ .2000/

CLEF D'AFFINEMENT : 0
SEUIL DE REJET : 1000

Commentaires :

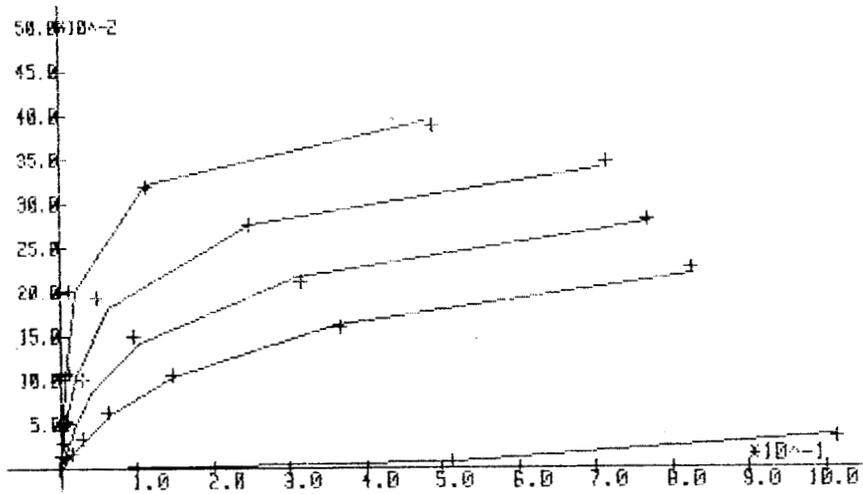
ECART TYPE : 4.39136E-03

RELIABILITE % 2.74

VALEUR FINALE ET ERREURS DES PARAMETRES :

1	1.00000E+00	(0.00000E+00)
2	1.50000E+00	(0.00000E+00)
3	1.55000E+00	(0.00000E+00)
4	-1.00000E+00	(0.00000E+00)
5	-2.00000E+01	(0.00000E+00)
6	7.47800E-01	(0.00000E+00)
7	-2.00000E+01	(0.00000E+00)
8	-1.00934E+00	(0.00000E+00)
9	-3.99900E+00	(0.00000E+00)
10	-3.72700E+00	(0.00000E+00)
1	1.00000E-02	(0.00000E+00)
2	2.00000E-01	(0.00000E+00)

POINTS REJETES



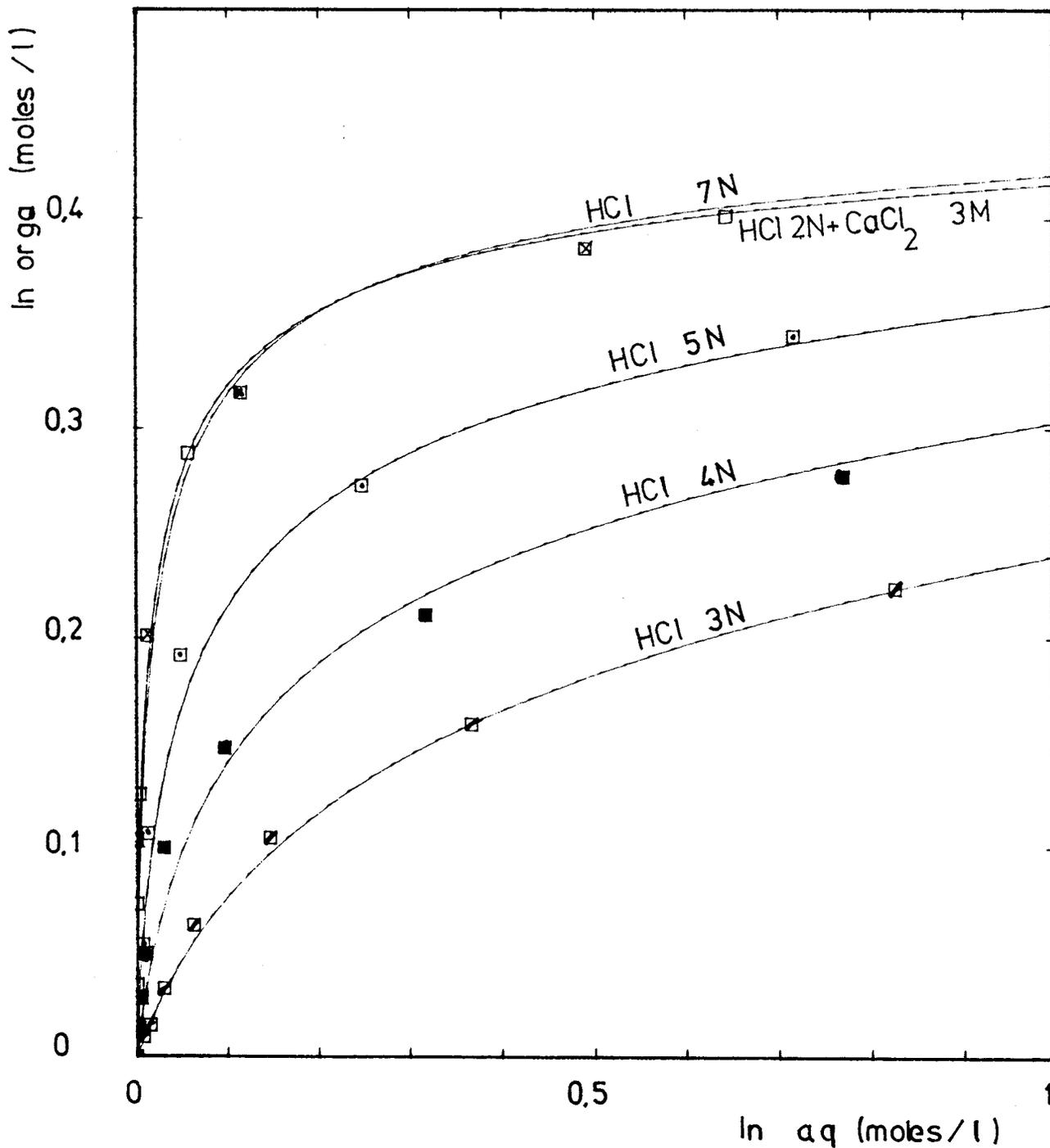


Figure 1

Isothermes de l'indium
calculées à l'aide du modèle de démonstration d'AFFINEX

Les courbes d'extraction ont ensuite été recalculées et tracées (Fig. 1). La bonne concordance entre points expérimentaux et courbe calculée se trouve confirmée pour les milieux ne contenant que HCl et InCl_3 en solution, qui ont seuls été pris en compte dans le calcul de cette démonstration. La courbe d'extraction en milieu HCl 2 N + CaCl_2 3 M, tracée sans affinement à partir de points expérimentaux en ce milieu, se positionne mal puisqu'elle se confond avec l'isotherme du milieu HCl 7 N.

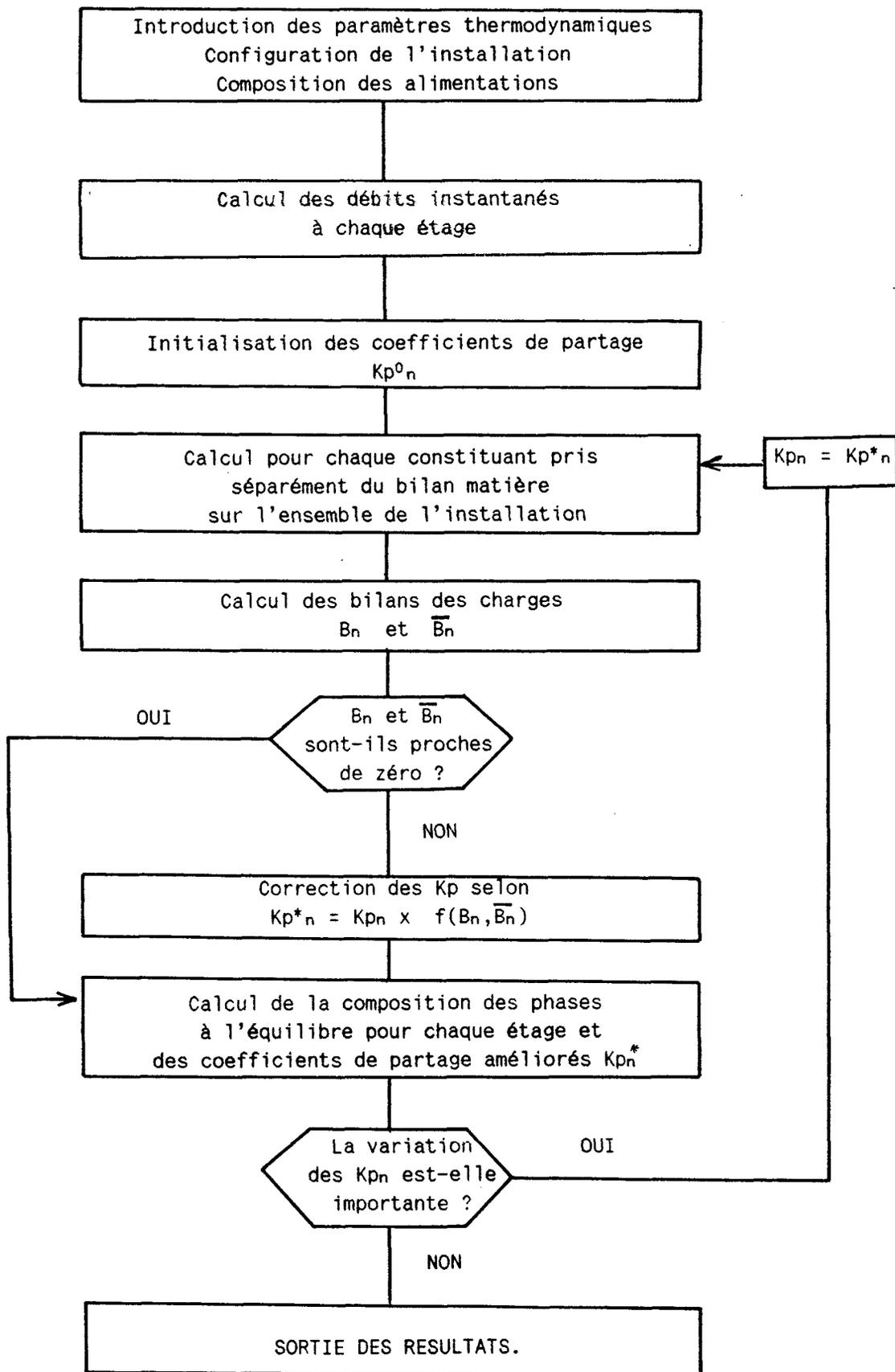
Ce qui montre que les valeurs ainsi obtenues ne sont pas définitives. Le nombre de valeurs expérimentales et de milieux n'est pas suffisant. Il ne faut voir dans cet exemple qu'une utilisation du programme AFFINEX dans le tout début de l'établissement d'un modèle. La suite de ce travail donnera l'occasion de voir des valeurs de paramètres, et les isothermes correspondantes, obtenues avec un plus grand nombre de mesures expérimentales et dans des milieux plus complexes.

3.2. Programme INSTALLEX

La séparation de mélanges de métaux par extraction met en jeu des réactions compétitives. Il en résulte que tout coefficient de partage d'un métal sera fonction des concentrations des autres solutés. En conséquence, le calcul des unités d'extraction demande un travail expérimental considérable et difficilement exploitable par les méthodes mathématiques ou graphiques conventionnelles.

Pour surmonter ces difficultés, un programme de simulation des profils de concentrations a été mis au point au laboratoire d'hydrométallurgie. Les calculs supposent que les étages sont à l'équilibre et permettent donc d'utiliser le modèle décrit précédemment (paragraphe 2).

Toute configuration d'installation peut être évaluée en jouant sur le nombre d'étages, la composition des alimentations, les débits, la position des sorties, les recirculations internes....



ORGANIGRAMME DU PROGRAMME INSTALLEX

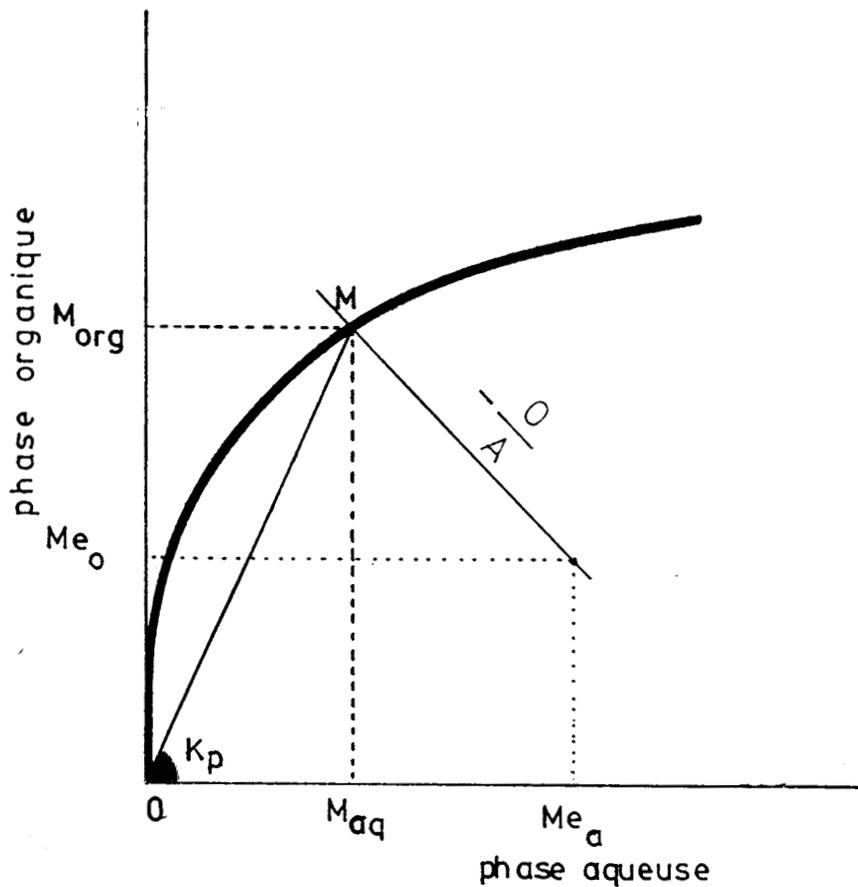
3.2.1. Principe des calculs

Le programme calcule les concentrations pour chaque élément à chaque étage et les coefficients de partage correspondants. Etant donné que le calcul de tous ces coefficients de partage et concentrations, pris ensemble serait trop volumineux pour la capacité de calcul d'un micro-ordinateur, le calcul des bilans matière est fait constituant par constituant. Ce bilan requiert les ($N_c \times N_{et}$) valeurs des coefficients de partage K_p , N_c nombre de constituants, N_{et} nombre d'étages. Ceux-ci sont calculés étage par étage à partir des concentrations des différents constituants provenant du bilan matière précédent.

L'organigramme de la page précédente illustre le déroulement des calculs.

Après introduction des données, calcul des débits instantanés à chaque étage à partir des débits des alimentations soutirages et recirculations, les coefficients de partage de départ sont déterminés à partir de l'isotherme de partage de chaque élément et appliqués à tous les étages d'un même secteur.

C'est-à-dire que dans cette première étape du calcul, on assimile un ensemble d'étages judicieusement choisis, à un étage unique appelé "secteur". Graphiquement les K_{p_0} obtenus correspondent à la construction classique ci-dessous :



- Me_o : concentration de l'élément M dans la phase organique, à l'entrée
- Me_a : concentration de l'élément M dans la phase aqueuse, à l'entrée
- M_{org} : concentration de l'élément M dans la phase organique, à l'équilibre
- M_{aq} : Concentration de l'élément M dans la phase aqueuse, à l'équilibre.

Ensuite au fil des corrections effectuées à chaque cycle de calcul, les K_p sont individualisés pour chaque étage.

Les corrections de K_p se font suivant deux critères :

- Le bilan des charges qui doit être inférieur à un seuil convenu. Pour y arriver on effectue des corrections sur K_{p_n} qui conduisent à de nouvelles valeurs désignées par K_{p_n}^{*}.
- Ces K_p^{*} sont ensuite recalculés à partir de la composition des phases à l'équilibre pour chaque étage. En fonction des concentrations totales de chaque constituant dans chacune des phases, ainsi que de

leur débit instantané, le programme calcule la composition résultant de l'équilibre chimique dans chacun des étages. A partir de là, on calcule les nouvelles valeurs des coefficients de partage et on les compare à celles du tour précédent. Si leur différence est supérieure à une limite fixée au départ, le calcul est recommencé en injectant les nouvelles valeurs de coefficients de partage au niveau du calcul des concentrations à l'équilibre pour chaque constituant. Et ainsi de suite jusqu'à ce que la variation du K_p d'un tour à l'autre devienne suffisamment petite.

Le calcul est alors terminé et la sortie des résultats est enclenchée.

3.2.2. Mise en oeuvre du programme INSTALLEX

3.2.2.1. Entrées

3.2.2.1.1. Paramètres chimiques et thermodynamiques

Ce sont les mêmes que ceux du programme AFFINEX :

- nature des constituants
 - nature des complexes
(en phase aqueuse et
en phase organique)
 - constantes de stabilité
des complexes (ou leurs
logarithmes)
 - coefficients d'interaction
- } regroupés dans des
fichiers de constantes

3.3.3.1.2. Paramètres de configuration de l'installation

- nombre total d'étages
- nombre d'alimentations extérieures aqueuses et organiques, débits, compositions
- nombre de réinjections aqueuses et organiques étage d'entrée, étage de sortie
- nombre de secteurs et limites de ces secteurs
- nombre de sorties extérieures, numéros des étages de sortie, débits

3.2.2.1.3. Critères de calcul et de correction

- seuil de convergence limite de variations des K_p d'un tour à l'autre
- seuil de bilan de charges

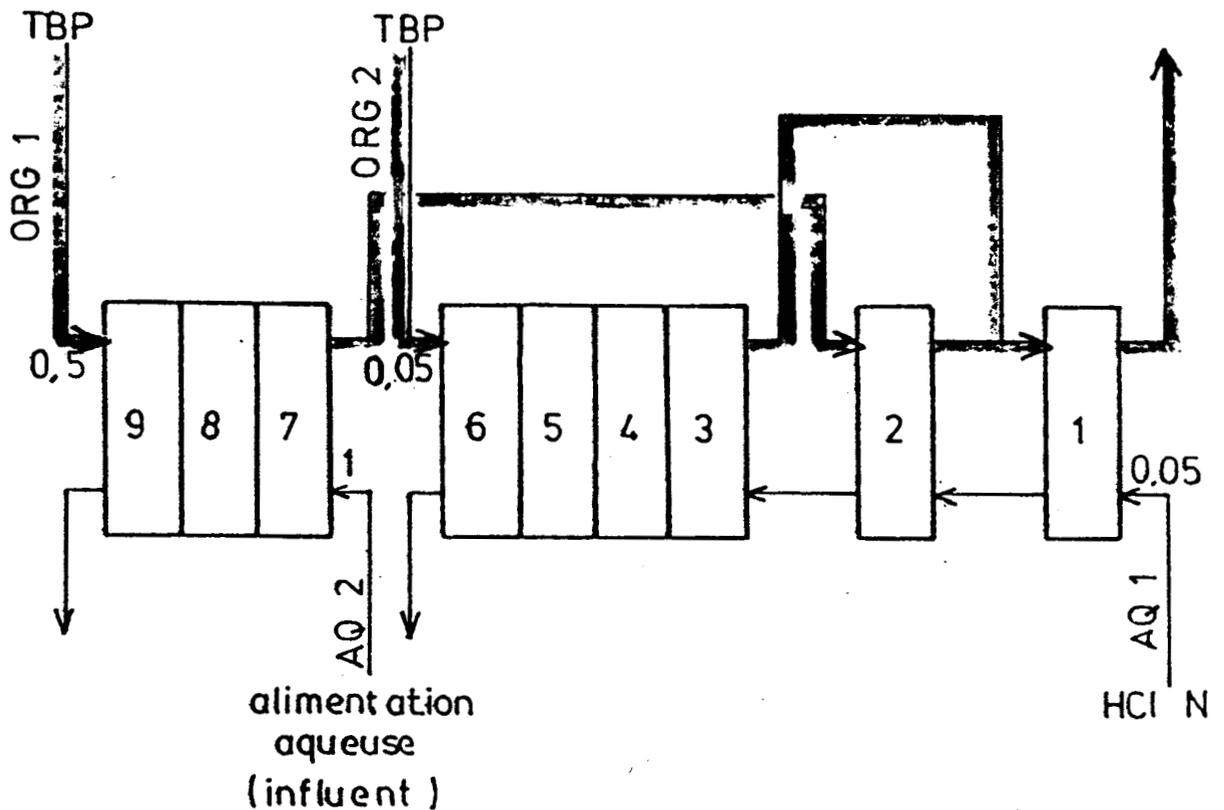
3.2.2.1.4. Sorties

Durant le calcul, à la fin de chaque cycle est édité le nombre de cycles nécessaire pour que le bilan de charges devienne inférieur au seuil fixé.

En fin de calcul, s'impriment, étage par étage les concentrations de chaque constituant dans chacune des phases.

3.2.3. Modalités d'organisation des données

Soit l'installation hypothétique de séparation des chlorures d'indium et d'étain représentée par le schéma ci-dessous.



Le programme INSTALLEX, pour l'introduction des données, utilise le mode conversationnel.

Il est nécessaire d'établir le schéma de l'installation en plaçant tous les étages en ligne, en les numérotant. Les alimentations, sorties, et réinjections seront répertoriées à la manière de l'exemple donné sur le schéma ci-dessus.

La numérotation de l'étage de sortie d'une réinjection requiert quelque attention. Le numéro de sortie n'est pas celui de l'étage d'où sort le débit réinjecté, mais celui où il aurait dû aller s'il n'avait été détourné. Ainsi dans le schéma représenté les étages de sortie des réinjections ORG 1 et 2 sont respectivement 6 et 2.

Le " fichier de données " est le fichier de constantes utilisé dans AFFINEX pour les équilibres mettant en jeu les constituants contenus dans les alimentations.

L'installation est divisée en secteurs. Le mode de découpage le plus simple consiste à fixer comme limites d'un secteur une alimentation aqueuse et la sortie correspondante. Si dans un secteur entre une phase issue du secteur précédent ou du secteur suivant, il faut estimer et introduire sa composition en réponse à la question sur l'alimentation concernée du secteur.

3.2.4 Exemple d'utilisation d'INSTALLEX

L'installation est celle figurée par le schéma précédent et les compositions des alimentations et les débits sont les suivants :

Alimentation	Composition	Réponse mise en forme	Débit
AQ1	HCl N	0 0 0 1 1 0	0,05
AQ2	In : 0,07 H ⁺ : 1,78 Sn : 0,11 Cl ⁻ : 8,43 Ca ⁺⁺ : 3,0	0.07.11 1.78 8.43 3	1
ORG1	TBP : 1,47	1,47 0 0 0 0 0	0,5
ORG2	TBP : 1,47	1,47 0 0 0 0 0	0,05

LISTING DU PROGRAMME INSTALLEX

FICHER DE DONNEES: InSn20
NOMBRE D'ETAGES: 9

Nombre d'alimentations extérieures AQ.: 2
Alimentation AQ. 1
 Etage d'entrée: 1
 Débit: .05
 Conc.Init. AQ.des constituants: 0 0 0 1 1 0
Alimentation AQ. 2
 Etage d'entrée: 7
 Débit: 1
 Conc.Init. AQ.des constituants: 0 .07 .11 1.78 8.43 3

Nombre de sorties du système AQ.: 2
Sortie AQ. 1
 Etage de sortie: 6
 Débit: .05
Sortie AQ. 2
 Etage de sortie: 9
 Débit: 1

Nombre de ré-injections AQ. 0

Nombre d'alimentations extérieures ORG.: 2
Alimentation ORG. 1
 Etage d'entrée: 9
 Débit: .5
 Conc.Init.ORG.des constituants: 1.47
Alimentation ORG. 2
 Etage d'entrée: 6
 Débit: .05
 Conc.Init.ORG.des constituants: 1.47

Nombre de sorties du système ORG.: 1
Sortie ORG. 1
 Etage de sortie: 1
 Débit: .55

Nombre de ré-injections ORG. 2
Injec. 1 Et.entrée / Et.sortie / Débit : 1 / 2 / .05
Injec. 2 Et.entrée / Et.sortie / Débit : 2 / 6 / .5

4 Secteurs
Etages limite du secteur 1 : 1 1
Etages limite du secteur 2 : 2 2
Etages limite du secteur 3 : 3 6
Etages limite du secteur 4 : 7 9
Sect 1 AQ. 0 .6 .03 3.3 5.22 0
Sect 1 ORG. 1.47 .1 .2 .3 1.4
Sect 2 AQ. 0 .05 .02 4 4.23 0
Sect 2 ORG. 1.47 .1 .2 .3 1.4 0
Sect 3 AQ. 0 .06 .02 5 5.26 0
Sect 3 ORG. 1.47
Sect 4 AQ. 0 .07 .11 1.78 8.43 3
Sect 4 ORG. 1.47

Sect 4 AQ. 0 .07 .11 1.78 8.43 3
Sect 4 ORG. 1.47

Seuil de convergence : .01
FACTEUR MULTIPLICATIF :1

ETAGE N° 1		CONC. AD.	CONC. ORG.
CONSTITUANT	1	0.00000E+00	1.47000E+00
CONSTITUANT	2	5.03684E-01	1.19749E-01
CONSTITUANT	3	2.12528E-02	2.00000E-01
CONSTITUANT	4	3.88410E+00	3.66484E-02
CONSTITUANT	5	5.47701E+00	1.19620E+00
CONSTITUANT	6	0.00000E+00	0.00000E+00
ETAGE N° 2		CONC. AD.	CONC. ORG.
CONSTITUANT	1	0.00000E+00	1.47000E+00
CONSTITUANT	2	3.68707E-01	1.52972E-01
CONSTITUANT	3	2.53682E-02	2.19588E-01
CONSTITUANT	4	5.07584E+00	2.94895E-01
CONSTITUANT	5	6.28489E+00	1.63227E+00
CONSTITUANT	6	0.00000E+00	0.00000E+00
ETAGE N° 3		CONC. AD.	CONC. ORG.
CONSTITUANT	1	0.00000E+00	1.47000E+00
CONSTITUANT	2	3.81230E-01	2.91009E-01
CONSTITUANT	3	1.69273E-03	2.53681E-02
CONSTITUANT	4	5.07715E+00	3.38286E-01
CONSTITUANT	5	6.23244E+00	1.31250E+00
CONSTITUANT	6	0.00000E+00	0.00000E+00
ETAGE N° 4		CONC. AD.	CONC. ORG.
CONSTITUANT	1	0.00000E+00	1.47000E+00
CONSTITUANT	2	3.59937E-01	3.03532E-01
CONSTITUANT	3	1.03047E-04	1.69262E-03
CONSTITUANT	4	5.05875E+00	3.39595E-01
CONSTITUANT	5	6.14388E+00	1.26006E+00
CONSTITUANT	6	0.00000E+00	0.00000E+00
ETAGE N° 5		CONC. AD.	CONC. ORG.
CONSTITUANT	1	0.00000E+00	1.47000E+00
CONSTITUANT	2	2.63495E-01	2.82239E-01
CONSTITUANT	3	5.01317E-06	1.02937E-04
CONSTITUANT	4	4.98252E+00	3.21194E-01
CONSTITUANT	5	5.77366E+00	1.17150E+00
CONSTITUANT	6	0.00000E+00	0.00000E+00
ETAGE N° 6		CONC. AD.	CONC. ORG.
CONSTITUANT	1	0.00000E+00	1.47000E+00
CONSTITUANT	2	7.76980E-02	1.85797E-01
CONSTITUANT	3	1.10149E-07	4.90302E-06
CONSTITUANT	4	4.73756E+00	2.44959E-01
CONSTITUANT	5	4.97238E+00	8.01271E-01
CONSTITUANT	6	0.00000E+00	0.00000E+00
ETAGE N° 7		CONC. AD.	CONC. ORG.
CONSTITUANT	1	0.00000E+00	1.47000E+00
CONSTITUANT	2	6.05044E-02	1.39494E-01
CONSTITUANT	3	4.66730E-03	2.20000E-01
CONSTITUANT	4	1.77687E+00	4.14069E-01
CONSTITUANT	5	7.97751E+00	1.71306E+00
CONSTITUANT	6	3.00000E+00	0.00000E+00
ETAGE N° 8		CONC. AD.	CONC. ORG.
CONSTITUANT	1	0.00000E+00	1.47000E+00
CONSTITUANT	2	5.36899E-03	1.20503E-01
CONSTITUANT	3	2.22927E-05	9.33448E-03
CONSTITUANT	4	1.74992E+00	4.07810E-01
CONSTITUANT	5	7.76601E+00	8.08086E-01
CONSTITUANT	6	3.00000E+00	0.00000E+00
ETAGE N° 9		CONC. AD.	CONC. ORG.
CONSTITUANT	1	0.00000E+00	1.47000E+00
CONSTITUANT	2	2.53010E-04	1.02370E-02
CONSTITUANT	3	6.12698E-08	4.44628E-05
CONSTITUANT	4	1.57297E+00	3.53901E-01
CONSTITUANT	5	7.57347E+00	3.85071E-01
CONSTITUANT	6	3.00000E+00	0.00000E+00

Teneurs et quantités de In et Sn étage par étage

Etage	Débit	INDIUM		ETAÏN	
		Concentration g/l	Quantité g	Concentration g/l	Quantité g
Influent	1	8,04	8,04	13,06	13,06
1	AQ	0,05	57,83	2,52	0,126
	ORG	0,55	13,75	23,74	13,06
2	AQ	0,05	42,33	3,01	0,15
	ORG	0,50	17,57	26,06	13,03
3	AQ	0,05	43,90	0,20	0,01
	ORG	0,05	33,41	3,01	0,15
4	AQ	0,05	41,33	0,0122	0,00061
	ORG	0,05	34,85	0,201	0,010
5	AQ	0,05	30,25	0,000595	0,0000297
	ORG	0,05	32,41	0,0122	0,00061
6	AQ	0,05	8,84	$13,07 \cdot 10^{-6}$	$0,65 \cdot 10^{-6}$
	ORG	0,05	21,33	$5,82 \cdot 10^{-4}$	$29 \cdot 10^{-6}$
7	AQ	1	6,95	0,554	0,554
	ORG	0,5	45,35	26,11	13,06
8	AQ	1	0,62	$2,65 \cdot 10^{-3}$	$2,65 \cdot 10^{-3}$
	ORG	0,5	13,84	1,108	0,554
9	AQ	1	0,029	$7,27 \cdot 10^{-3}$	$7,27 \cdot 10^{-3}$
	ORG	0,5	1,17	$5,28 \cdot 10^{-3}$	$2,64 \cdot 10^{-3}$

Phase organique -----
sortante:

Eluat In-----

Raffinat-----

Bilan In et Sn de l'installation

	ENTREES		SORTIES	
	In (g)	Sn (g)	In (g)	Sn (g)
Influent	8,03	13,06		
1 - ORG			7,56 (94%)	13,06 (100%)
6 - AQ			0,442 (5,5%)	$0,6 \cdot 10^{-6}$ ($5 \cdot 10^{-5}\%$)
9 - AQ			0,029 (0,36%)	$7,27 \cdot 10^{-3}$ ($5,6 \cdot 10^{-4}\%$)
BILAN	8,03	13,06	8,031	13,067

Cette installation dans cette configuration ne présente pas d'intérêt industriel puisque si à la sortie des étages 6 et 9, la solution aqueuse ne contient plus d'étain, c'est-à-dire que l'on peut espérer produire un indium très pur, il faut mentionner que le rendement de récupération de l'indium n'est que de 5,86 % , 94 % repartent avec l'étain dans la phase organique.

Cet exemple, sciemment mauvais, n'avait pour seul but que de montrer ce qu'il est possible de faire à l'aide du programme INSTALLEX.

CHAPITRE II

EXPERIMENTATION CHIMIQUE ET MODELISATION

1. PRINCIPES GENERAUX DE L'EXPERIMENTATION

L'élaboration d'un modèle de l'extraction de l'indium, l'étain, l'antimoine et l'acide chlorhydrique, par le mélange 40 % TBP + 60 % solvesso 150 (diluant à dominante aromatique) nécessite la connaissance :

- de la nature des éléments, ions et complexes mis en jeu dans les équilibres d'extraction
- des constantes de ces équilibres
- des coefficients d'interaction intervenant dans le calcul des coefficients d'activité

Ces informations sont obtenues principalement par affinements successifs des valeurs présumées ou calculées de ces paramètres, au moyen d'AFFINEX. Ce qui nécessite la connaissance des courbes expérimentales d'extraction (isothermes) de ces métaux et de l'acide chlorhydrique. La méthode utilisée pour l'expérimentation consiste, pour chaque condition d'acidité et salinité convenue et fixée, à constituer une gamme de solutions aqueuses d'entrée de teneur(s) croissante(s) du(des) métal(aux) étudié(s), qui sont ensuite mises en contact avec l'extractant précédemment cité.

2. ELABORATION DU MODELE

L'objectif final, parvenir à modéliser des unités de production par application du programme INSTALLEX, implique l'existence d'un fichier de constantes approprié aux constituants du système. Ce fichier de constantes a été contruit en boule de neige : au premier fichier de constantes, issu d'affinements à partir des résultats sur le premier élément étudié, se sont greffées les constantes issues de l'expérimentation et de la modélisation des éléments suivants.

En d'autres termes, l'extraction de chaque métal et de l'acide a d'abord été étudiée séparément. Puis l'étude expérimentale de binaires In-Sn a permis de recalculer les valeurs des paramètres issus des modélisations mono-métalliques en prenant en compte des domaines de concentrations qui a priori n'avaient aucune raison d'être explorés, domaines dans lesquels ont été mises en évidence, ou précisées des espèces qui ne s'étaient pas avérées importantes lors des extractions simples.

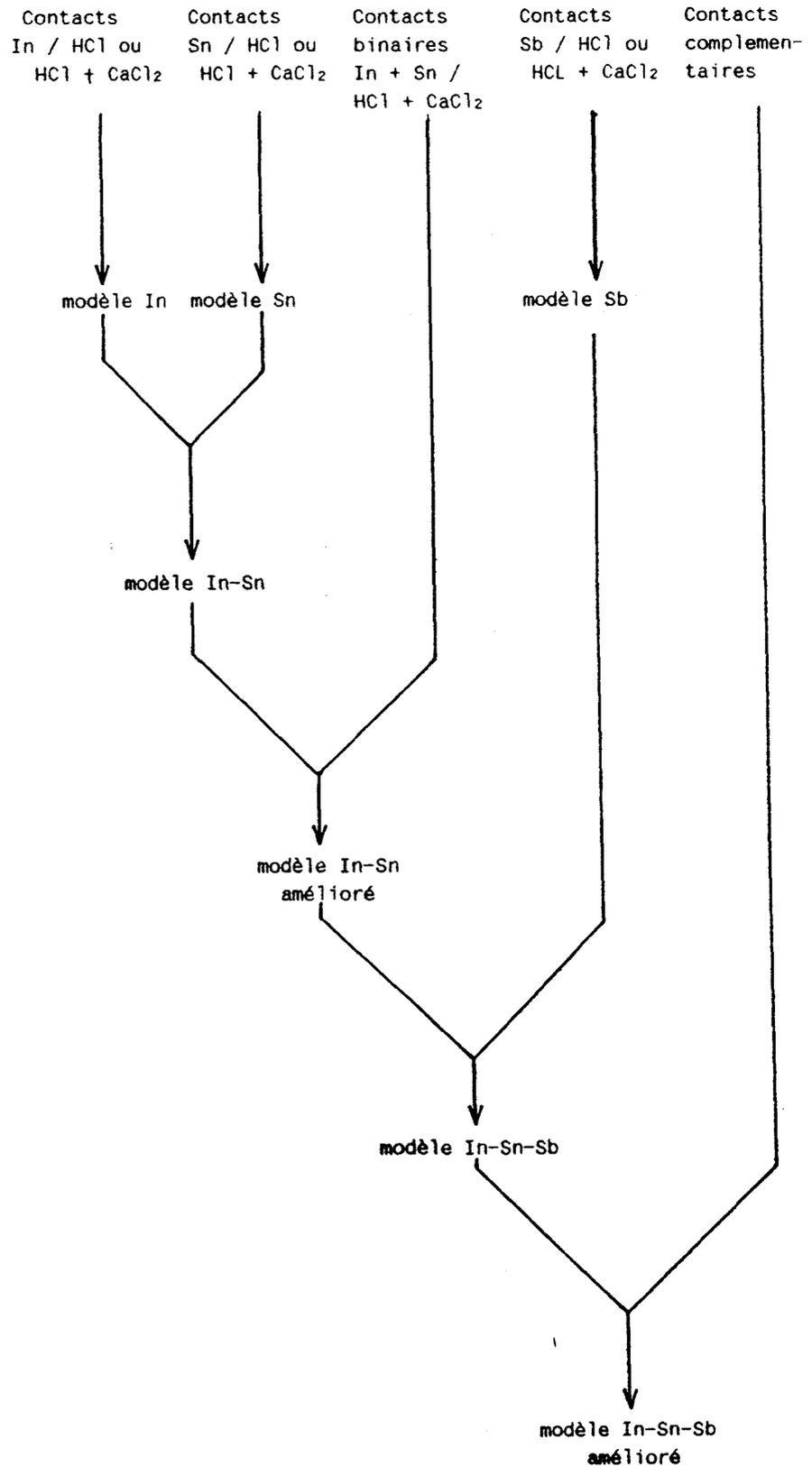


Figure 2 :
Schéma de l'élaboration du modèle de l'extraction
liquide-liquide de In, Sn, Sb

Le schéma de la figure 2 représente les étapes chronologiques de la constitution du fichier de constantes indium-étain-antimoine.

3. PARTIE EXPERIMENTALE

3.1 Constitution des solutions d'entrée

Les gammes de solutions d'entrée sont obtenues par introduction de poids connus avec précision de solutions-mères, de caractéristiques reconnues sûres et précises (composition et densité).

Leur composition est exprimée en nombre de moles de chaque élément contenu par gramme de solution-mère.

Elaboration des différentes solutions-mères.

* acide chlorhydrique 12 N

Un lot homogène d'acide chlorhydrique est caractérisé (analyse, densité) et réservé pour la confection des solutions d'entrée.

* Solution-mère d'indium

La solution est obtenue par attaque d'indium à 99,99 %, fourni par METALEUROP, au moyen d'une quantité connue d'acide chlorhydrique légèrement supérieure à la quantité stoechiométrique.

Si l'attaque a été menée avec la lenteur souhaitée (pour éviter les projections) avec un indium non oxydé, il est inutile de doser l'indium dans la solution-mère, son titre sera déterminé à partir du poids d'indium attaqué. Par contre il sera nécessaire de doser les chlorures qui permettront de déterminer par le calcul la concentration en H^+ .

$$\left[H^+ \right]_T = \left[Cl^- \right]_T - 3 \left[In^{3+} \right]_T \quad \text{concentrations en moles/l}$$

Il est indispensable que la solution- mère soit légèrement acide (HCl=0,1 à 0,2 N) parce qu'à la neutralité, In^{3+} s'hydrolyse en $\text{In}(\text{OH})_3$ qui précipite.

* Solution-mère d'étain (IV)

L'étain est apporté sous forme d'un poids connu de chlorure stannique liquide fumant (Merck, pour analyses, pureté supérieure à 99 %). L'ion Sn^{4+} s'hydrolyse facilement. Pour l'éviter avec une sûreté complète, il faut que la concentration en acide chlorhydrique de la solution-mère finale soit au moins égale à 0,5 mole/litre. Par ailleurs le chlorure stannique donne avec l'eau une vive réaction exothermique. Il faut donc l'ajouter par petites doses et sous agitation à la solution chlorhydrique. Il est possible d'introduire le chlorure stannique dans de l'acide chlorhydrique 12N. Il se forme de l'acide chloro-stannique insoluble, mais qui se redissout immédiatement lorsqu'on ajoute de l'eau pour revenir à la concentration visée en HCl.

Etant donné le grand risque de projections lors de la mise en solution du chlorure stannique dans la solution chlorhydrique, l'étain et les chlorures ont été soigneusement dosés dans la solution-mère d'étain.

La concentration en ions H^+ est obtenue par le calcul :

$$\left[\text{H}^+ \right]_{\text{T}} = \left[\text{Cl}^- \right]_{\text{T}} - 4 \left[\text{Sn}^{4+} \right]_{\text{T}}$$

* Solution mère d'antimoine.

Elle est préparée de la même façon que la solution mère d'étain. Le chlorure d'antimoine (V) (Merck-Schuchardt, pour synthèse, pureté > 99 %) étant vis-à-vis de l'eau plus réactif que le chlorure stannique, les mêmes précautions, encore accentuées, doivent être prises lors de son introduction dans la solution chlorhydrique. En outre, pour éviter l'hydrolyse il faut que la concentration finale en HCl de la solution-mère soit égale ou supérieure à 2N.

Etant donné que nous ne disposons pas de méthode simple de référence, telle que par exemple la complexométrie, pour le dosage de l'antimoine (V), et que l'incertitude du dosage par ICP est trop grande pour la caractérisation d'une solution-mère, la préparation de cette dernière doit être effectuée avec un soin extrême et sa concentration en antimoine calculée à partir du poids de chlorure d'antimoine (V) utilisé. De même la concentration en chlorures sera calculée à partir des poids de chlorure d'antimoine et d'acide chlorhydrique 12N introduits.

* Chlorure de calcium.

Quand la solution d'entrée contient du chlorure de calcium, celui-ci est introduit sous forme solide de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck, pour analyse ACS, pureté minimum 99,5 %) par pesée. Les quantités de calcium et de chlorures ainsi introduits sont déterminés par le calcul à partir du poids de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ajouté.

3.2. Préparation du solvant

La quantité nécessaire de TBP pour la préparation d'un volume donné de solvant est pesée dans une fiole jaugée de ce volume. Le solvesso 150 est ensuite introduit, et le volume du mélange ajusté.

Le mélange est ensuite lavé pour éliminer d'éventuels produits de dégradation du TBP.

- par Na_2CO_3 25 g/l, $\frac{0}{A} = 2$, agitation 5 mn

- par HNO_3 0,2 N, $\frac{0}{A} = 2$, agitation 5 mn

- 2 fois à l'eau, $\frac{0}{A} = 2$, agitation 15 mn

3.3. Extraction, manipulation

Le volume choisi de solution d'entrée (en général 20 ml ou 40 ml) est mis en contact avec le volume approprié de solvant, dans une ampoule à décanter. L'ensemble est agité pendant quinze minutes, à l'aide d'un appareil secoueur AGITELEC. La décantation dure le temps nécessaire pour que la séparation des deux phases soit nette.

Quand la décantation est accomplie les deux phases sont collectées. La phase organique est filtrée sur papier afin d'éliminer les gouttelettes d'eau qu'elle a pu entraîner.

Toutefois si des précipitations sont susceptibles de survenir dans cette dernière phase, il est préférable de ne pas filtrer mais de diluer immédiatement dans le mélange TBP Solvesso, c'est le cas lors de l'extraction de l'antimoine.

3.4. Analyse

3.4.1. Dosage des H⁺

Il n'a été pratiqué qu'en l'absence de métaux en solution, c'est-à-dire lors de l'étude de l'extraction de l'acide chlorhydrique. Il a consisté en une acidimétrie classique par la soude titrée, suivi par potentiométrie à l'aide d'une électrode de verre.

Le dosage des H⁺ en présence de cations, comportant une précipitation de ces cations par le ferrocyanure de potassium en milieu alcoolique, puis dosage des H⁺ par potentiométrie avec électrode de verre dans la phase alcoolique après centrifugation, a donné des résultats imprécis, surtout pour les faibles acidités et n'a pas été retenu.

Lorsque le dosage des H⁺ n'a pas été réalisé, leur concentration a été calculée par différence entre les chlorures totaux et les chlorures liés aux cations dans la phase considérée.

3.4.2. Dosage de l'indium

Dans les phases où il est le seul métal présent, ou celles dans lesquelles il n'est accompagné que par le calcium, l'indium est dosé par complexométrie à l'EDTA, qui s'est avérée une méthode très fiable.

Lorsque la phase contient plusieurs métaux, le dosage est fait par spectrométrie d'émission par plasma (ICP), avec reconstitution de la matrice des échantillons dilués, au sein de la gamme d'étalons.

3.4.3. Dosage de l'étain

Comme pour l'indium. Si l'étain est seul métal dans la phase concernée, ou seulement accompagné du calcium, il est dosé par complexométrie à l'EDTA (dosage en retour).

Si d'autres métaux sont présents, on a recours à l'ICP, avec reconstitution de la matrice dans la gamme des étalons.

3.4.4. Dosage de l'antimoine

Dans tous les cas l'antimoine a été dosé par ICP, avec reconstitution de la matrice dans la gamme des étalons.

4. EXTRACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

L'indium, l'étain, l'antimoine pouvant être extraits sous forme d'entités contenant HCl, il est important pour ne pas se méprendre de connaître les paramètres caractérisant l'extraction de HCl seul par le TBP.

4.1 Contacts de solution HCl 3 N à 9 N avec le TBP-Solvesso

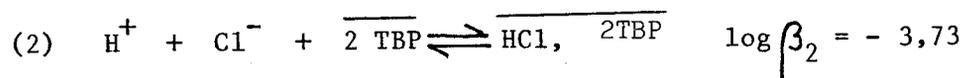
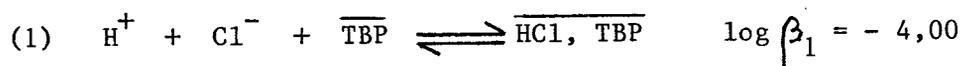
HCl Entrant N	A l'équilibre		
	HCl aqueux N	HCl organique N	Bilan HCl N
3,16	3,10	0,04	3,14
5,20	5,00	0,19	5,19
7,80	6,82	0,61	7,43
9,14	7,66	1,03	8,69

Tableau 1 : Extraction de l'acide chlorhydrique -O/A = 1-

40 % TBP + 60 % solvesso 150.

4.2 Modélisation

Le traitement par le programme AFFINEX des résultats fournis par l'expérimentation conduit aux équilibres et logarithmes de constantes d'équilibres ci-dessous :



Le coefficient d'interaction entre H^+ et Cl^- étant pris égal à 0,200 (échelle des molarités).

Cette valeur est différente de celle obtenue par Bromley ($B_{H^+/Cl^-} = 0,1433$). En effet comme indiqué dans le chapitre précédent c'est l'échelle des molarités, et non des molalités, que nous utilisons. A cette fin, les coefficients d'interaction ont dû être recalculés dans cette échelle, par affinement sur les mesures d'activité de l'eau.

Pour la modélisation il a été supposé que les entités organiques (\overline{TBP} ; $\overline{HCl, TBP...}$) n'étaient pas hydratées. En fait, l'eau est coextraite et, pour une modélisation très poussée, il faudrait en tenir compte.

La figure 3 permet de comparer les points expérimentaux et la courbe issue du modèle. On constate que l'extraction de HCl débute par une concentration aqueuse de 3M en HCl et qu'elle s'accroît fortement en fonction de la molarité.

La présence de $CaCl_2$ provoque un relargage très marqué de HCl.

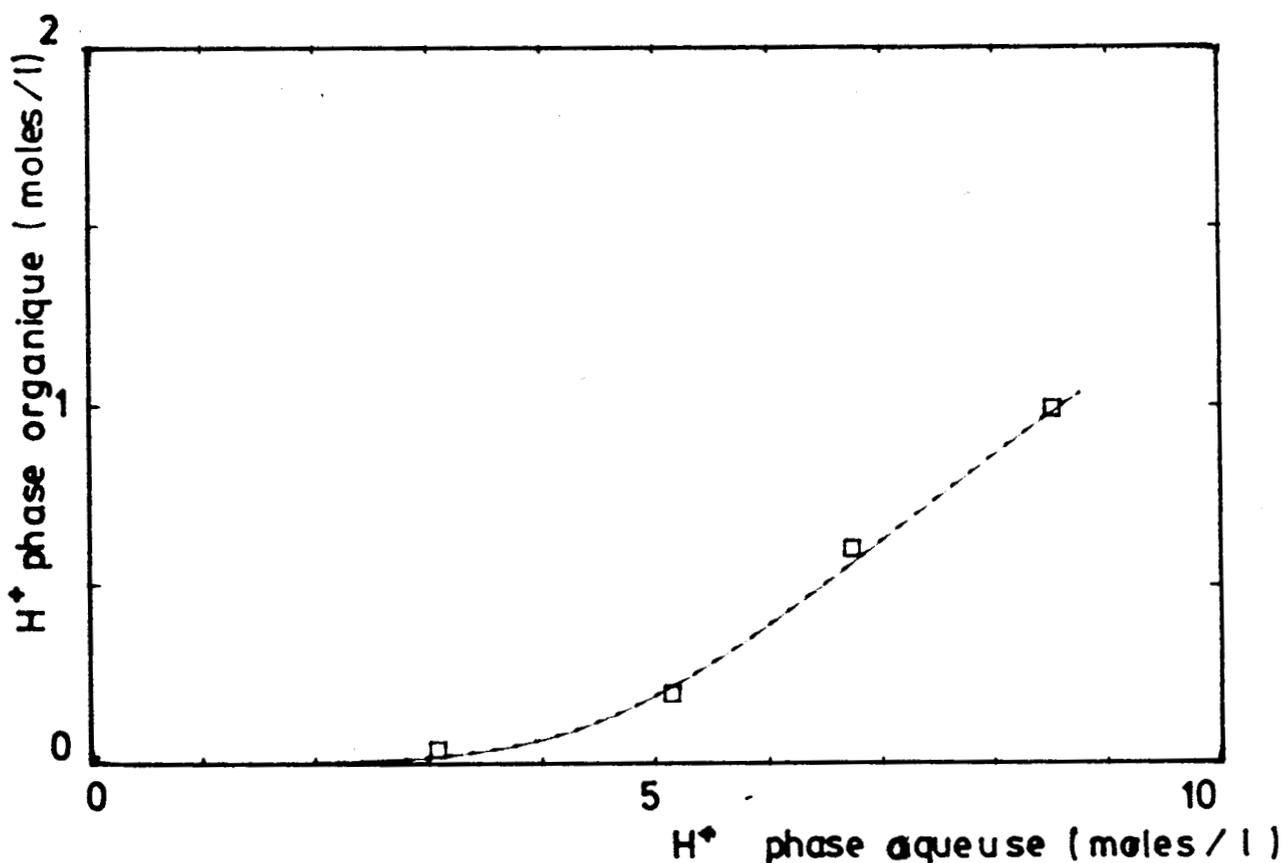


Figure 3 : Extraction de l'acide chlorhydrique
solvant : 40 % TBP + 60 % Solvesso

5. EXTRACTION DE L'INDIUM

5.1 Résultats expérimentaux

5.1.1. Solution d'In⁺⁺⁺, en milieu neutre

Solutions d'entrée

In g/l	HCl N	Cl ⁻ totaux moles/l
59,75	0,047	1,53
120,30	0,095	3,08

Concentrations à l'équilibre

INDIUM			CHLORURES TOTAUX			HCl/ ψ_o N	HCl ψ_o In
ψ_A g/l	ψ_o g/l	$\psi_{A+} \psi_o$ g/l	ψ_A moles/l	ψ_o moles/l	$\psi_{A+} \psi_o$ moles/l		
59,06	0,686	59,75	1,576	0,024	1,60	0,052	8,35
116,10	4,20	120,30	3,125	0,110	3,235	0,0007	0,02

Tableau 2 : Extraction de l'indium -
Concentration à l'entrée et à l'équilibre.
milieu : eau - O/A = 1 - 40 % TBP + 60 % Solvesso

Milieu HCl 3 N Solutions d'In⁺⁺⁺ en milieux acides

Solutions d'entrée

In g/l	HCl N	Cl ⁻ totaux moles/l
2,12	3,10	3,15
3,53	3,08	3,17
7,31	3,09	3,28
14,56	3,14	3,52
28,82	3,12	3,87
60,16	3,12	4,69
120,09	3,02	6,00

Concentrations à l'équilibre

INDIUM			CHLORURES TOTAUX			HCl/ ψ_o moles/l	HCl/ In/ ψ_o
ψ_A g/l	ψ_o g/l	$\psi_A + \psi_o$ g/l	ψ_A moles/l	ψ_o moles/l	$\psi_A + \psi_o$ moles/l		
0,80	0,99	1,79	3,19	0,0348	3,23	0,0085	0,97
1,68	1,66	3,34	3,05	0,083	3,13	0,0395	2,72
3,38	3,67	7,05	3,15	0,14	3,29	0,0465	1,45
6,96	6,96	13,92	3,36	0,25	3,61	0,0699	1,16
16,60	11,94	28,54	3,53	0,43	3,96	0,123	1,18
41,66	18,57	60,23	4,00	0,66	4,66	0,174	1,07

Tableau 3 : Extraction de l'indium -
Concentrations à l'entrée et à l'équilibre.
milieu : HCl 3N - O/A = 1 - 40 % TBP + 60 % Solvesso

Milieu HCl 4N

Solutions d'entrée

In g/l	HCl N	Cl ⁻ totaux moles / l
1,94	4,11	4,16
3,87	3,99	4,09
7,06	4,01	4,20
14,43	4,01	4,39
28,19	4,01	4,75
60,20	4,00	5,58
120,45	4,00	6,99

Concentrations à l'équilibre

INDIUM			CHLORURES TOTAUX			HCl/ ψ_0 moles/l	$\frac{HCl}{In} / \psi_0$
ψ_A g/l	ψ_0 g/l	$\psi_A + \psi_0$ g/l	ψ_A mole/l	ψ_0 mole/l	$\psi_A + \psi_0$ mole/l		
0,17	1,54	1,71	4,06	0,12	4,18	0,082	6,12
0,54	2,96	3,50	3,97	0,16	4,13	0,082	3,18
1,11	5,70	6,81	4,01	0,24	4,25	0,093	1,87
3,28	10,26	13,54	4,08	0,40	4,48	0,129	1,44
10,70	16,50	27,20	4,36	0,57	4,93	0,135	0,93
35,80	24,80	60,60	5,16	0,82	5,98	0,174	0,81
88,41	31,86	120,27	6,22	1,12	7,34	0,28	1,02

Tableau 4 : Extraction de l'indium -

Concentrations à l'entrée et à l'équilibre.

milieu HCl 4N - O/A = 1 - 40 % TBP + 60 % Solvesso

Milieu HCl 5N

Solutions d'entrée

In g/l	HCl N	Cl ⁻ totaux moles/l
1,766	5,04	5,08
7,14	5,11	5,20
14,07	5,02	5,38
28,03	5,03	5,76
60,11	5,05	6,62
60,02	5,03	6,52
120,33	5,10	8,25

Concentrations à l'équilibre

INDIUM			CHLORURES TOTAUX			HCl/ φ_o mole /l	$\frac{HCl}{In} / \varphi_o$
φ_A g/l	φ_o g/l	$\varphi_A + \varphi_o$ g/l	φ_A mole/l	φ_o mole/l	$\varphi_A + \varphi_o$ mole/l		
0,11	1,71	1,82	5,13	0,124	5,25	0,079	5,33
0,91	6,33	7,24	5,02	0,322	5,34	0,156	2,83
1,48	11,52	13,00	5,00	0,502	5,50	0,201	2,00
5,70	21,93	27,63	5,07	0,590	5,66	0,201	1,07
26,57	30,20	56,77	5,79	1,06	6,85	0,27	1,05
82,09	39,62	119,71	7,04	1,235	8,28	0,266	0,77

Tableau 5 : Extraction de l'indium -
Concentrations à l'entrée et à l'équilibre.
milieu HCl 5N - O/A = 1 - 40 % TBP + 60 % Solvesso

Milieu HCl 7 N

Solutions d'entrée

In g/l	HCl N	Cl ⁻ totaux moles / l
12,22	7,01	7,31
25,38	7,04	7,67
34,82	6,99	7,90
50,14	7,00	8,24
59,99	7,02	8,50
100,07	7,00	9,49

INDIUM			CHLORURES TOTAUX			HCl / %	HCl / In / %
ψ_A g/l	ψ g/l	$\psi_A + \psi_o$ g/l	ψ_A moles/l	ψ_o moles/l	$\psi_A + \psi_o$ moles/l	moles/l	
0,18	11,68	11,86	6,83	0,71	7,54	0,40	3,94
1,54	23,24	24,78	6,95	0,94	7,89	0,33	1,64
4,48	28,59	33,07	7,05	1,16	8,21	0,41	1,64
12,92	35,45	48,37	7,38	1,30	8,68	0,38	1,23
20,67	38,30	58,97	7,49	1,39	8,88	0,43	1,34
56,37	44,31	100,7	8,53	1,54	10,07	0,38	0,98

Tableau 6 : Extraction de l'indium -
 Concentrations à l'entrée et à l'équilibre.
 milieu HCl 7N - O/A = 1 - 40 % TBP + 60 % Solvesso

Milieu HCl 2 N + Ca Cl₂ 3 M

Solutions d'entrée

In g/l	HCl N	Cl ⁻ totaux moles/l	Ca ⁺⁺ moles/l
1,450	1,98	8,203	3,09
4,113	2,00	8,263	3,08
8,538	2,03	8,339	3,04
14,954	2,02	8,870	3,23
39,808	2,03	9,241	3,09
120,06	1,99	11,269	3,07

Phases à l'équilibre

INDIUM			CHLORURES			H ⁺ ψ moles/l	$\frac{H^+}{In} \psi_0$
ψ_A g/l	ψ_0 g/l	$\psi_A + \psi_0$ g/l	ψ_{Aq} moles/l	ψ_{orga} moles/l	$\psi_A + \psi_0$ moles/l		
0,0580	1,393	1,451	8,059	0,1444	8,2034	0,028	2,3
0,168	3,950	4,122	8,045	0,2176	8,263	0,034	1,0
0,176	8,359	8,531	8,0056	0,334	8,340	0,035	0,5
0,567	14,387	14,950	8,3006	0,569	8,870	0,1133	0,9
6,728	33,058	39,800	8,157	1,084	9,241	0,1401	0,5
73,94	46,04	119,99	9,806	1,463	11,269	0,1790	0,4

Tableau 7 : Extraction de l'indium -
Concentrations à l'entrée et à l'équilibre:
milieu HCl 2N + Ca Cl₂ 3M - O/A = 1
40 % TBP + 60 % Solvesso

Les isothermes de partage de l'indium sont représentées par la figure 5. Il apparaît que l'extraction de In est favorisée par l'augmentation du niveau chlorure, même lorsque le contre-ion est H^+ . En se basant sur l'extraction optimale de In^{3+} (soit environ 0,4 M) et compte tenu de la molarité en TBP (1,47 M) on peut logiquement considérer que la stoechiométrie la plus probable pour l'espèce extraite sera de :



En outre, pour chaque isotherme de partage de In, on dispose de l'analyse des H^+ extraits (voir tableaux 2 à 7). Sur la figure 4 on a porté le rapport HCl extrait/In extrait en fonction de l'abscisse précédente, c'est-à-dire de In^{3+} aqueux. D'après cette figure, on constate que le rapport tend vers l'unité ce qui traduit la coextraction de 1 HCl par $InCl_3$. En milieu HCl + $CaCl_2$, ce rapport tend vers 0,5, indiquant en plus du complexe acide précédent, un complexe neutre.

L'établissement du modèle est donc entrepris sur ces bases, à savoir une espèce extraite de formule $HInCl_4$, 3TBP et une espèce neutre de formule $InCl_3$, 3TBP.

Les calculs prennent également en compte l'extraction de HCl seul selon les deux équilibres mis en évidence au paragraphe 4.1 ainsi que les chlorocomplexes de l'indium vers lesquels des constantes plausibles ont été retenues.

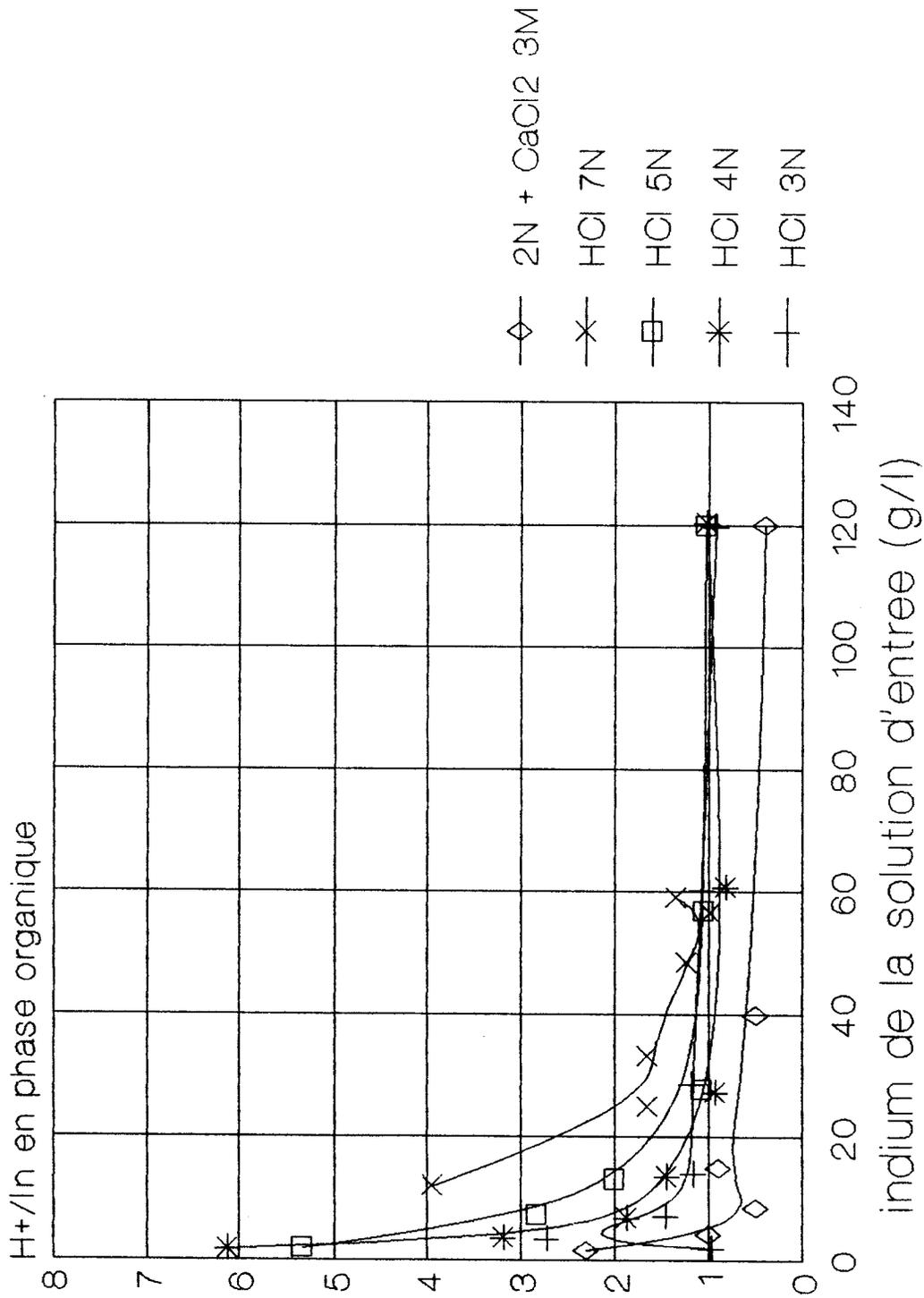


Figure 4 : Valeurs du rapport H⁺/In dans la phase organique en fonction de l'indium total.

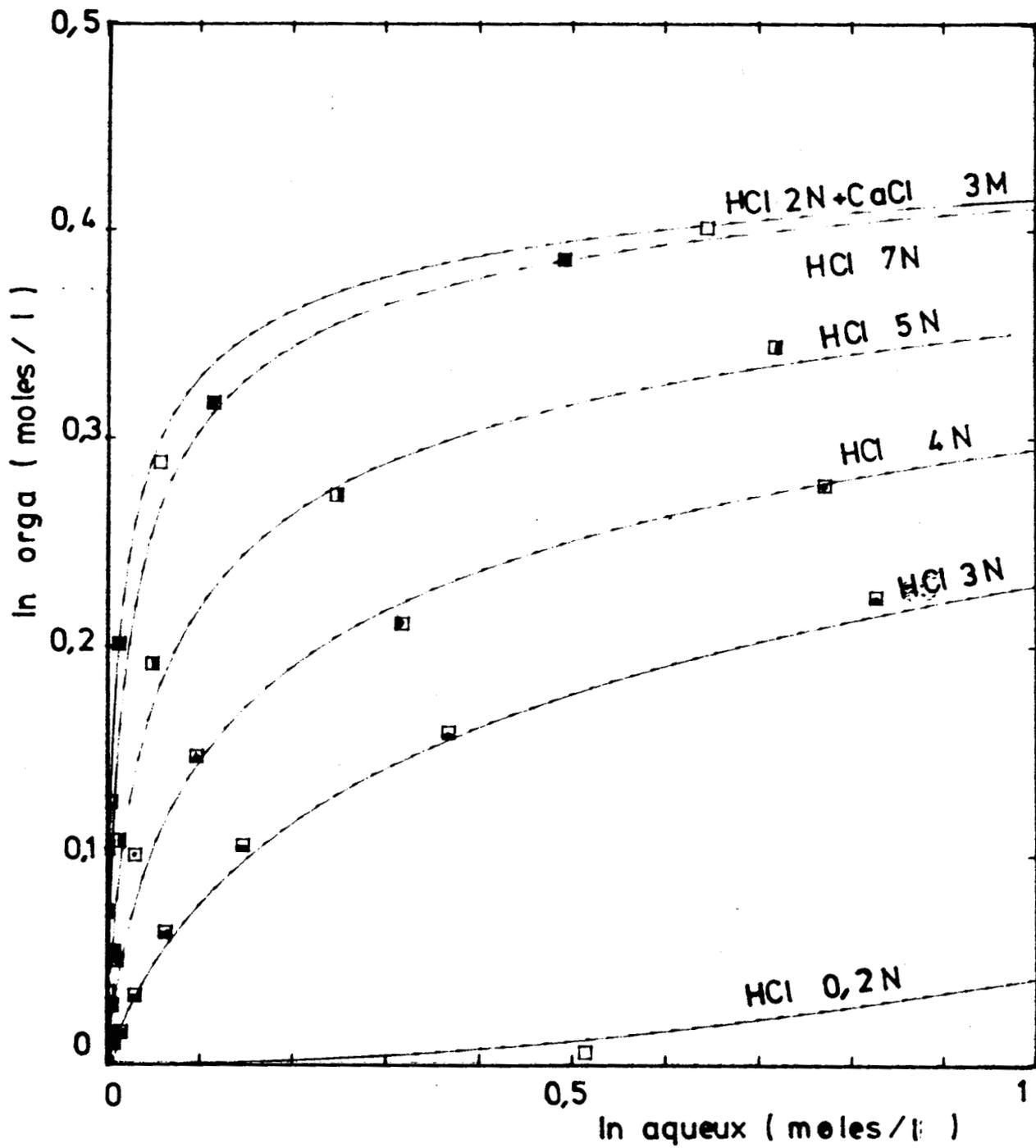


Figure 5 : Courbes d'extraction d' In^{3+} pour diverses concentrations du milieu en HCl et CaCl_2 -
Affinement sur l'ensemble des courbes -
O/A = 1 - Reliabilité 2,24 %

5.2 Modélisation de l'extraction de l'indium

Les résultats ayant conduit à la définition des isothermes de partage de l'indium à différents niveaux d'acide chlorhydrique et chlorure de calcium ont été traités au moyen du programme AFFINEX.

Les équilibres mis en jeu sont les suivants :

N° DE COMPLEXE	EQUILIBRE	LOGARITHME DE LA CONSTANCE
<u>Phase aqueuse</u>		
1	$\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{In}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	1,000
2	$\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + 2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{In}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	1,500
3	$\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + 3 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{In}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	1,55
4	$\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + 4 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{In}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	- 1,000
<u>Phase organique</u>		
5	$\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + 3 \text{Cl}^- + 3\overline{\text{TBP}} \rightleftharpoons \overline{\text{InCl}_3, 3\text{TBP}} + 6\text{H}_2\text{O}$	0,706
6	$\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + 4 \text{Cl}^- + \text{H}^+ + 3\overline{\text{TBP}} \rightleftharpoons \overline{\text{HInCl}_4, 3\text{TBP}} + 6\text{H}_2\text{O}$	- 0,864
	$\text{H}^+ + \text{Cl}^- + \overline{\text{TBP}} \rightleftharpoons \overline{\text{HCl}, \text{TBP}}$	- 3,999
	$\text{H}^+ + \text{Cl}^- + 2 \overline{\text{TBP}} \rightleftharpoons \overline{\text{HCl}, 2 \text{TBP}}$	- 3,727

Les coefficients d'interaction B étant :

$$B_1 = B \quad \text{In}^{3+}, \text{InCl}^{2+}, \text{InCl}_2^+ / \text{Cl}^-, \text{InCl}_3, \text{InCl}_4^- = 0,01$$

$$B_2 = B \quad \text{Ca}^{++} / \text{Cl}^-, \text{InCl}_3, \text{InCl}_4^- = 0,15$$

$$B_3 = B \quad \text{H}^+ / \text{Cl}^-, \text{InCl}_3, \text{InCl}_4^- = 0,20$$

Le coefficient B_1 a été obtenu en effectuant des affinements à

$\text{In}^{3+} / \text{Cl}^-$ variables et en retenant pour valeur la plus plausible (en l'occurrence $B_1 = 0,01$) celle conduisant au plus petit écart-type.

Ce modèle correspond à l'affinement sur l'ensemble des courbes.

5.3 Discussion bibliographique des résultats

Des travaux connus sur l'extraction de l'Indium par le Tributyl Phosphate, ceux de GOLINSKI présentent les objectifs les plus voisins de ceux de la présente étude. (6)

Il y est examiné l'influence du diluant.

Plus basse est la constante diélectrique du solvant, meilleure est l'extraction de l'indium.

L'exemple de l'extraction par un solvant contenant 1 mole de TBP/litre, à partir d'une solution de 40 g d' In^{3+} par litre en milieu HCl 8 N est cité.

DILUANT	CONSTANTE DIELECTRIQUE	COEFFICIENT PARTAGE D' In
CHLOROFORME.....	4,806	0,03
TETRACHLORURE DE CARBONE.....	2,238	0,53
BENZENE.....	2,284	0,90
TOLUENE.....	2,379	0,93
n HEPTANE.....	1,924	1,15
n OCTANE.....	1,948	1,17

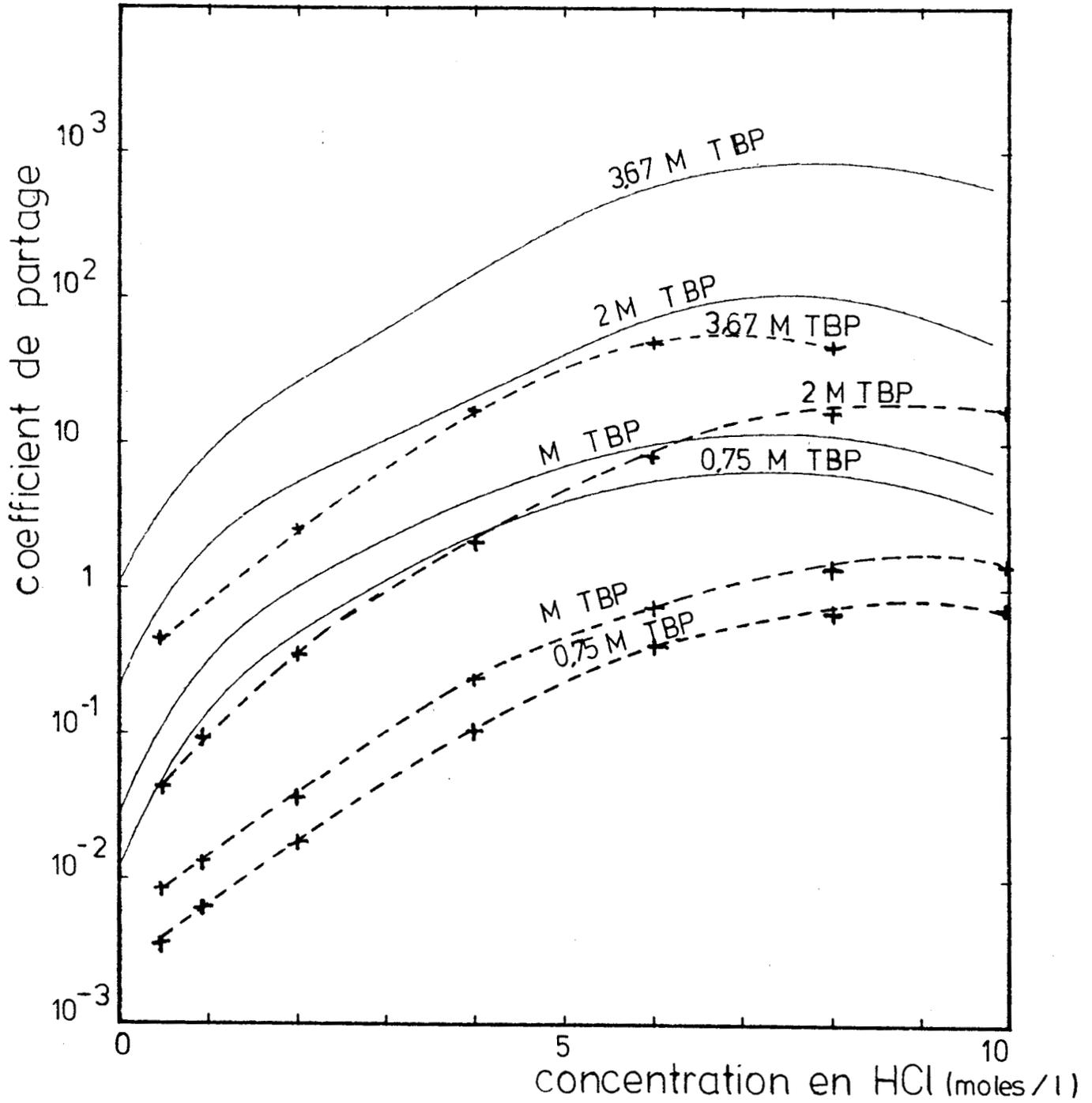


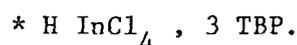
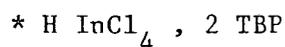
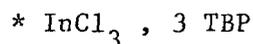
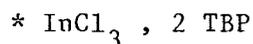
Figure 6

Comparaison entre les courbes d'extraction
de l'indium en fonction de HCl
obtenues par M Golinski et nous-mêmes

- résultats M Golinski (6)
- résultats issus de nos travaux

La détermination des espèces extraites a été faite par spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet.

Les complexes organiques de l'Indium mis en évidence sont :



Les deux premières espèces étant prépondérantes aux basses concentrations en HCl.

Dans le modèle que nous avons établi, seuls les complexes à 3 TBP se sont avérés intervenir dans le calcul de l'Indium extrait.

Les courbes d'extraction de M. GOLINSKI sont également différentes de celles obtenues dans notre étude (voir figure 6).

Il trouve des coefficients de partage environ 10 fois plus petits, ce qui laisse supposer un malentendu.

ZOLOTOV et GOLOVANOV (7), ainsi que SOKOLOV et ZOLOTOV (8) ont étudié l'influence de micro-impuretés dans l'extraction de l'Indium en milieu bromure par le Tri-Butyl-Phosphate. Ils en concluent que dans un solvant de constante diélectrique élevé, un micro-élément n'est pas extrait quand un macro-élément (ici In) est extrait suivant le même mécanisme. Ce qui est dû à l'augmentation de H^+ dans la phase organique.

6. EXTRACTION DE L'ETAIN

6.1 ETUDE PRELIMINAIRE HYDROLYSE DE L'ETAIN IV EN SOLUTION
CHLORHYDRIQUE

6.1.1 DONNEES DE LA LITTERATURE

L'hydrolyse est la caractéristique dominante des sels stanniques en solution aqueuse. En milieu très acide, ils sont solubles et commencent à précipiter lentement lorsque la concentration en chlorures et en étain de la solution devient inférieure à 0,375N, ce qui correspond à un pH de 0,60 (10) (Voir Tableau 8).

CONCENTRATION (en atome de Cl par litre)		PH INITIAL	PH AU BOUT DE 80 JOURS	OBSERVATIONS
0,939	n	0,45	0,20	N'abandonne rien à l'ultrafiltre après 4 mois.
0,375	n	0,60	0,57	Louche en 24heures. Précipitation en quelques jours.
0,0939	n	1,11	1,12	Précipitation en 24 heures.
0,04695	n	1,41	1,41	
0,00935	n	2,08	2,10	Précipitation en 6 à 8 heures.
0,00695	n	2,35	2,35	
0,000939	n	3,06	3,02	

Tableau 8 : Hydrolyse de l'étain (IV) en fonction de la concentration en chlorures et du pH.

L'hydroxyde blanc formé, colloïdal dans un premier temps, se coagule et devient alors difficile à redissoudre (11) (12).

6.1.2 MESURES EFFECTUEES

L'apparition de l'hydrolyse a été étudiée sur une gamme d'échantillons de teneur en Sn (IV) allant de 0,01 g/l à 30 g/l, et pour chaque concentration une gamme de teneurs en HCl de 0,01N à 0,5 N plus un échantillon de SnCl_4 dans l'eau, KOH 0,001 N et KOH 0,003 N.

L'apparition de l'hydrolyse est appréciée visuellement : précipité blanc ou dépôt blanc à allure de feutre tapissant le fond du récipient dans le cas de faible concentration en Sn. Il avait été envisagé de caractériser l'hydrolyse par filtration sur millipore, ce qui aurait permis de détecter les particules colloïdales, invisibles, et de quantifier le précipité. Malheureusement, le précipité constitue un gel et colmate les filtres. Cette technique a par suite été abandonnée.

La gamme d'échantillons est élaborée de la façon suivante :

* pour les teneurs en Sn (IV) inférieures à 1 g/l :

Solution-mère 1 g/l Sn IV + HCl 12 N + eau
ou
KOH 0,1 N

* pour les teneurs en Sn (IV) égales ou supérieures à 1 g/l :

SnCl_4 liquide pur + HCl 12 N + eau
ou
KOH 0,1 N

Il a été fait deux observations : l'une 24 heures après la constitution des échantillons, l'autre 2 mois après. Les résultats ont été reportés sur le graphique de la figure 6. La courbe représente la limite au-dessous de laquelle la précipitation est observée. Au dessus de la courbe, aucun précipité n'est visible, ce qui n'exclut pas la possibilité d'existence d'éventuelles particules colloïdales.

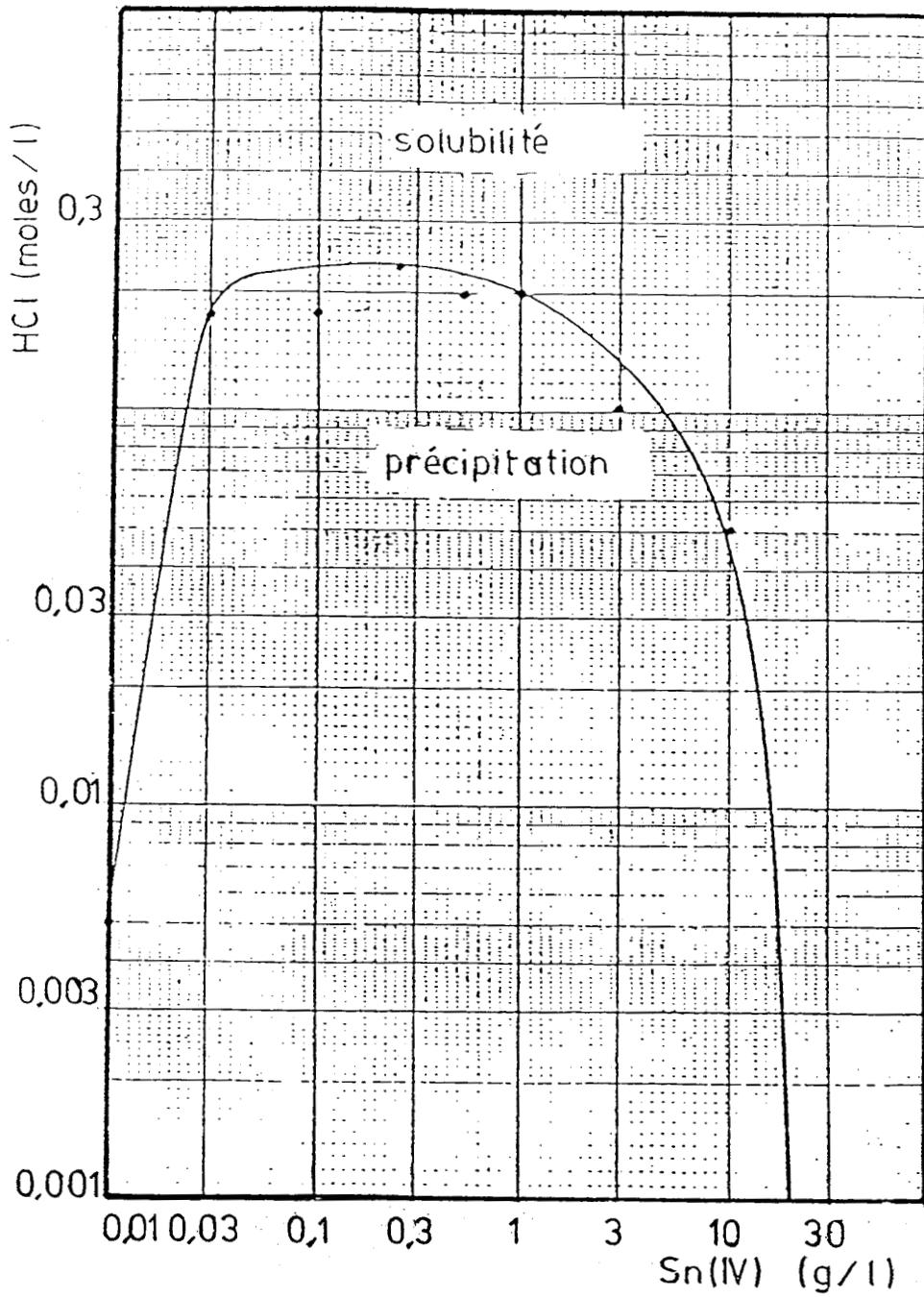


Figure 7 : Seuils de précipitation visible de Sn (IV) en fonction de la concentration en HCl et de la concentration en Sn.

6.1.3. PRISE EN COMPTE DES DONNEES SUR L'HYDROLYSE DE Sn (IV)

Niveau d'acidité minimal pour l'extraction de Sn (IV)

La plus faible acidité retenue pour une gamme de contacts avec TBP Solvesso a été fixée à $\text{HCl} = 0,3 \text{ N}$. Il s'est avéré que ce choix est probablement trop hardi puisque pour de fortes valeurs de la concentration en Sn (IV) de la solution d'entrée, les concentrations en Sn de la phase organique apparaissent erronées par rapport au modèle.

Niveau d'acidité minimal en cours du dosage complexométrique de Sn (IV) par l'EDTA.

L'apparition d'un précipité en cours de dosage conduit systématiquement à un résultat erroné. Pour l'éviter, le mode opératoire du dosage a été conçu de telle sorte que la concentration en HCl ne soit jamais inférieure à 1 N, sauf dans la phase finale.

Conservation des solutions stanniques.

En se plaçant à $\text{HCl} \geq 2 \text{ N}$ la précipitation est évitée et on a une marge de sécurité.

6.2 EXTRACTION DE L'ETAIN (IV) RESULTATS EXPERIMENTAUX

Sn(IV) entrant g/l	Sn(IV) phase aqueuse à l'équilibre g/l	Sn(IV) phase organique à l'équilibre g/l
1,14	0,44	0,69
9,8	2,06	7,53
30,0	8,24	21,4
48,6	18,2	30,4
79,4	39,1	40,4

Cl ⁻ initial moles/l	Cl ⁻ phase aq. moles/l	Cl ⁻ phase org. moles/l	H ⁺ initial moles/l	H ⁺ phase aq. moles/l	H ⁺ phase org. moles/l
0,36	0,34		0,32	0,32	-
0,66	0,46	0,18	0,33	0,33	0
1,37	0,71	0,61	0,36	0,36	0
1,98	1,03	0,92	0,34	0,34	0
3,05	1,79	1,30	0,37	0,25	0,12

Tableau 9 : Extraction de l'étain (IV) -
Concentrations à l'entrée et à l'équilibre.

milieu HCl 0,3N - O/A = 1 -

40 % TBP + 60 % Solvesso

Sn(IV) entrant g/l	Sn(IV) phase aqueuse à l'équilibre g/l	Sn (IV) phase organ. à l'équilibre g/l
2,52	0,12	2,26
10,81	0,55	10,50
30,2	3,89	25,5
50,2	11,9	37,9
80,4	35,6	45,7
148,5	88,8	55,5

Cl ⁻ entrant moles/l	Cl ⁻ phase aq. moles/l	Cl ⁻ phase org. moles/l	H ⁺ entrant moles/l	H ⁺ phase aq. moles/l	H ⁺ phase org. moles/l
2,18	2,14	0,080	2,09	2,06	0
3,12	2,70	0,37	2,76	2,68	0,016
3,15	2,23	0,89	2,12	2,10	0,03
3,73	2,41	1,28	2,03	2,01	0,005
4,78	3,22	1,56	2,07	2,02	0,02
7,50	5,37	1,89	2,49	2,37	0,02

Tableau 10 : Extraction de l'étain (IV) -
Concentrations à l'entrée et à l'équilibre.

milieu HCl 2N - O/A = 1 -

40 % TBP + 60 % Solvesso

Sn(IV) entrant g/l	Sn(IV) phase aqueuse à l'équilibre moles/l	Sn(IV) phase organique à l'équilibre moles/l
1,84	0,015	1,75
10,1	0,022	9,5
30,0	0,34	26,9
50,0	4,6	42,3
80,8	26,0	50,8
160,0	97	59,2

Cl ⁻ entrant moles/l	Cl ⁻ phase aq. moles/l	Cl ⁻ phase org. moles/l	H ⁺ entrant moles/l	H ⁺ phase aq. moles/l	H ⁺ phase org. moles/l
8,13	7,63	0,50	8,07	7,63	0,45
8,34	7,61	0,88	8,00	7,61	0,55
9,01	7,69	1,32	8,00	7,7	0,4
9,72	7,58	1,74	8,04	7,4	0,3
10,7	8,6	2,12	8,01	7,7	0,4
12,8	10,3	2,30	7,43	7,04	0,3

Tableau 11 : Extraction de l'étain (IV) -
Concentrations à l'entrée et à l'équilibre -
milieu HCl 8N - O/A = 1 -
40 % TBP + 60 % Solvesso

Sn(IV) entrant g/l	Sn(IV) phase aqueuse à l'équilibre moles/l	Sn(IV) phase organique à l'équilibre moles/l
4,51	0,061	4,45
16,32	0,043	15,95
43,83	4,57	39,26
87,72	24,94	62,79
116,88	53,71	63,18
182,22	108,66	73,55
196,03	125,29	70,74

Cl ⁻ entrant moles/l	Cl ⁻ phase aq. moles/l	Cl ⁻ phase org. moles/l	H ⁺ entrant moles/l	H ⁺ phase aq. moles/l	H ⁺ phase org. moles/l
6,95	7,37	0,308	0,800	0,64	0,160
7,52	7,47	0,65	0,971	0,848	0,123
8,43	7,72	1,56	0,956	0,773	0,183
9,70	8,45	2,19	0,749	0,669	0,080
11,89	9,45	2,23	1,947	1,824	0,123
13,71	11,72	2,52	1,570	1,488	0,082
14,62	12,56	2,51	2,009	1,888	0,121

Tableau 12 : Extraction de l'étain (IV) -
 Concentrations à l'entrée et à l'équilibre -
 milieu HCl 2N + Ca Cl₂ 3M - O/A = 1 -
 40 % TBP + 60 % Solvesso

6.3. CARACTERISATION DES ESPECES EXTRAITES PAR LE TBP

Pour éliminer l'influence de l'extraction d'HCl non lié à l'étain (complexes $\overline{\text{HCl,TBP}}$ et $\overline{\text{HCl,2TBP}}$) qui se produit lorsque l'étain se trouve en faibles quantités dans le système, considérons les valeurs du rapport $\frac{\text{H}^+}{\text{Sn (IV)}}$ pour les plus fortes concentrations en Sn (IV).

Acidité Initiale	Sn (IV) moles/l	TBP/Sn IV moles/moles	$\frac{\text{H}^+}{\varphi_0}$ moles/l	$\frac{\text{H}^+}{\text{Sn IV}}$ moles/moles
HCl 2N	0,468	3,14	0,02	0,04
HCl 8N	0,43	3,4	0,40	0,90
HCl 8N	0,50	2,94	0,30	0,60
HCl 2N+CaCl ₂ 3M	0,53	2,8	0,080	0,15
HCl 2N+CaCl ₂ 3M	0,62	2,4	0,082	0,13
HCl 2N+CaCl ₂ 3M	0,53	2,8	0,12	0,23
HCl 2N+CaCl ₂ 3M	0,60	2,5	0,12	0,20

Il apparaît que dans la région d'extraction maximum, le rapport $\frac{\text{H}^+}{\text{Sn(IV)}}$ reste inférieur ou très inférieur à 1, ce qui semble indiquer la présence de complexes organiques sans HCl et de complexes organiques avec un seul HCl.

Le rapport $\frac{\text{TBP}}{\text{Sn (IV)}}$ vaut 2,5 quand l'extraction de l'étain est maximum, ce qui indique la présence de complexes contenant 2 et 3 TBP pour un étain.

Les espèces à tester lors de la modélisation seront donc dans un premier temps : $\overline{\text{H}_x \text{SnCl}_4, n\text{TBP}}$ avec $n = 2$ et 3
 $x = 0$ et 1

6.4. MODELISATION DES ISOTHERMES DE PARTAGE DE L'ETAIN (IV)

6.4.1. EQUILIBRES ET CONSTANTES

L'exploitation informatique des résultats expérimentaux a été effectuée comme pour l'indium à l'aide du programme d'affinement AFFINEX qui permet de déterminer les constantes d'équilibres de formation des différents composés mis en jeu dans le système, et les coefficients d'interaction.

Les équilibres mis en jeu sont les suivants :

N° de complexe	Equilibre	Logarithme de la constante
<u>Phase aqueuse</u>		
1	$\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6^{4+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{SnCl}(\text{H}_2\text{O})_5^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0,620
2	$\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6^{4+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{SnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,380
3	$\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6^{4+} + 3\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{SnCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	2,090
4	$\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6^{4+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,056
7	$\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6^{4+} \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{3+} + \text{H}^+$	- 0,490
8	$\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6^{4+} \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^{++} + 2 \text{H}^+$	- 0,300
<u>Phase organique</u>		
9	$\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6^{4+} + 4\text{Cl}^- + 2\overline{\text{TBP}} \rightleftharpoons \overline{\text{SnCl}_4, 2\text{TBP}} + 6\text{H}_2\text{O}$	4,000
11	$\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6^{4+} + \text{H}^+ + 5\text{Cl}^- + 3\overline{\text{TBP}} \rightleftharpoons \overline{\text{SnHCl}_5, 3\text{TBP}} + 6 \text{H}_2\text{O}$	0,508
12	$\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6^{4+} + 3\text{Cl}^- + 3\overline{\text{TBP}} \rightleftharpoons \overline{\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}_3, 3\text{TBP}} + \text{H}^+ + 6 \text{H}_2\text{O}$	4,020
14	$\text{H}^+ + \text{Cl}^- + \overline{\text{TBP}} \rightleftharpoons \overline{\text{HCl}, \text{TBP}}$	- 4,000
15	$\text{H}^+ + \text{Cl}^- + 2 \overline{\text{TBP}} \rightleftharpoons \overline{\text{HCl}, 2 \text{TBP}}$	- 3,727

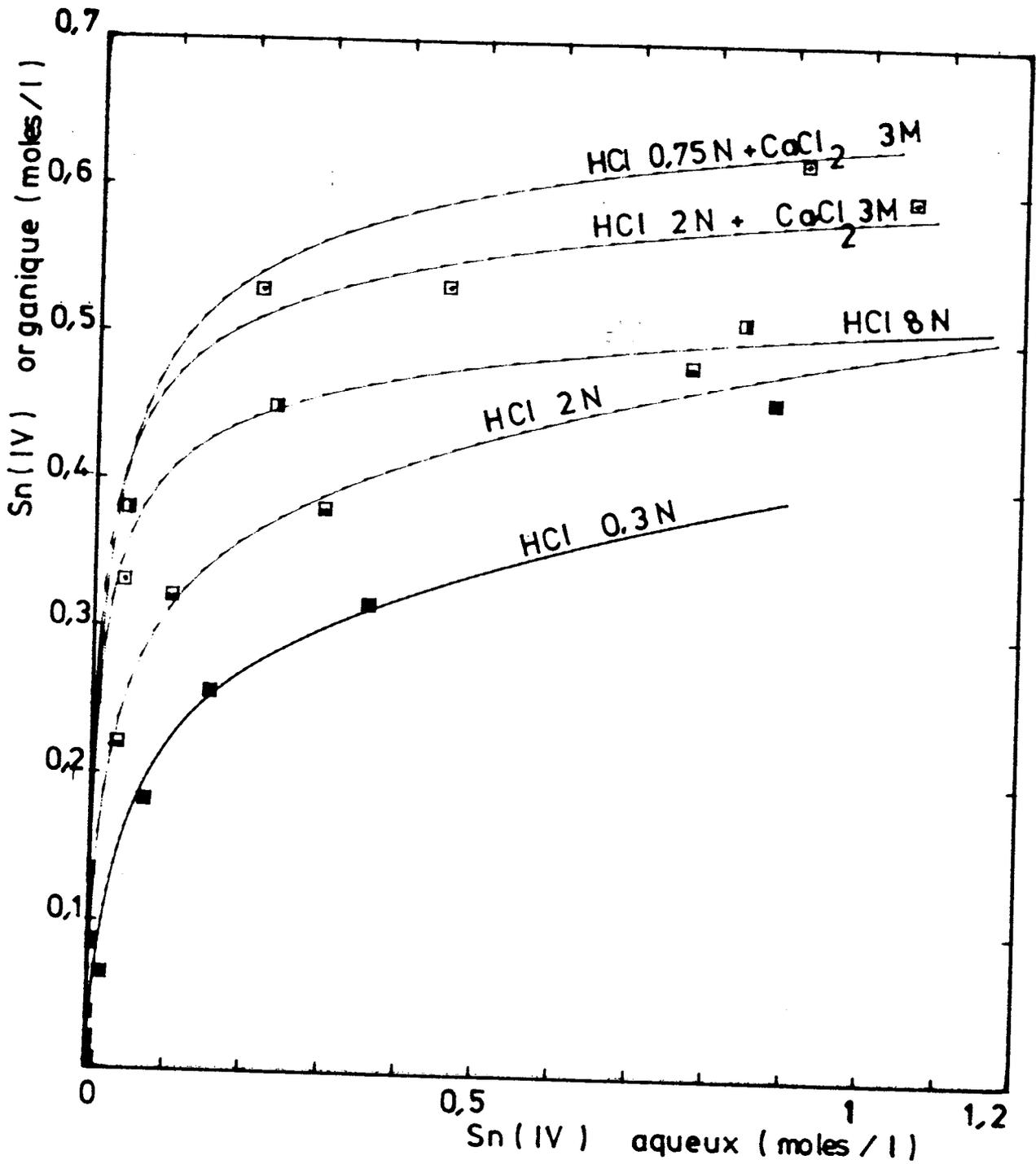


Figure 8 : Courbe d'extraction de l'étain (IV) -
pour diverses concentrations en HCl et en Ca Cl₂ -
O/A = 1 - 40 % TBP + 60 % Solvesso -

Pour modéliser correctement l'extraction de l'étain à faible niveau d'acidité, il est nécessaire d'introduire une espèce extraite hydroxylée $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}_3$, 3TBP. Cette espèce, en fait, est due à l'hydrolyse de l'étain en phase aqueuse, qui est certainement notable.

On peut aller jusqu'à la stoechiométrie 2 TBP pour 1 Sn, alors que pour In on se limitait à 3 pour 1. Ce qui explique la capacité plus grande d'extraction de l'étain que de l'indium.

7. EXTRACTION DE L'ANTIMOINE (V)

L'antimoine (V) en solution aqueuse insuffisamment acide, s'hydrolyse rapidement ou donne naissance à des oxychlorures insolubles. En phase organique, la situation n'évolue pas moins rapidement et des précipitations surviennent quand la concentration en antimoine (V) y dépasse 10 g/l. Cette instabilité des espèces en solution peut amener des perturbations dans les résultats d'analyse, et conduire à des constantes d'équilibre des complexes organiques de l'antimoine (V) trop faibles.

En conséquence, le dosage de l'antimoine a seulement été pratiqué sur les phases aqueuses, les concentrations des phases organiques étant calculées par bilan.

Malgré ces dispositions, un certain nombre de résultats expérimentaux, reportés sur la figure 9 apparaissent erronés.

Etant donné que dans l'expérimentation qui a été menée, l'acidité des phases aqueuses a été suffisante pour que Sb (V) soit toujours soluble, seule la phase organique présente le risque de précipitation.

Il y a donc été procédé à une élimination des points présentant une valeur anormalement basse de la teneur en Sb (V) dans la phase organique. Il en est résulté la sélection de points portés sur le graphique de la figure 10 retenus pour la modélisation.

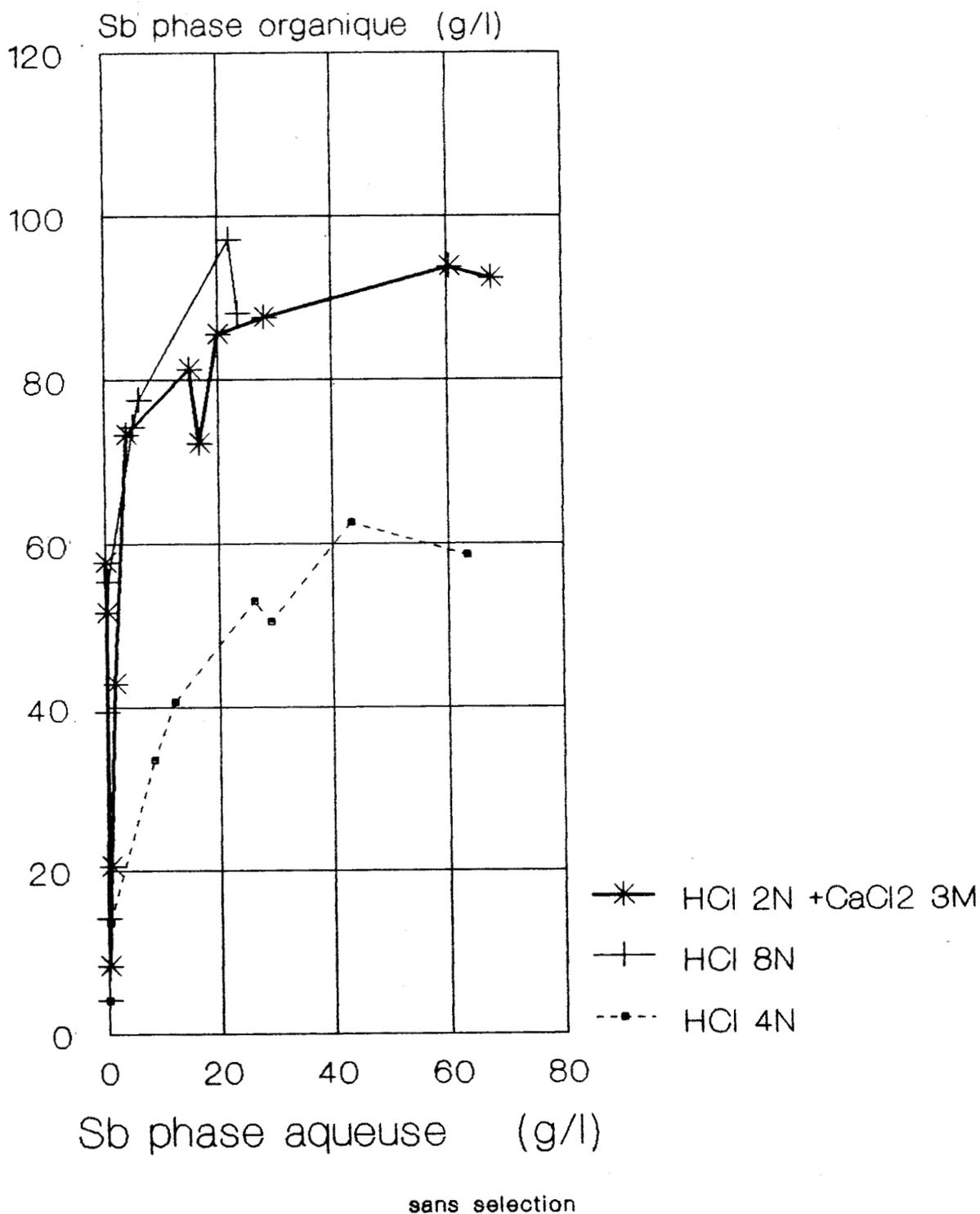


Figure 9 :

Extraction de l'antimoine
Résultats expérimentaux sans sélection

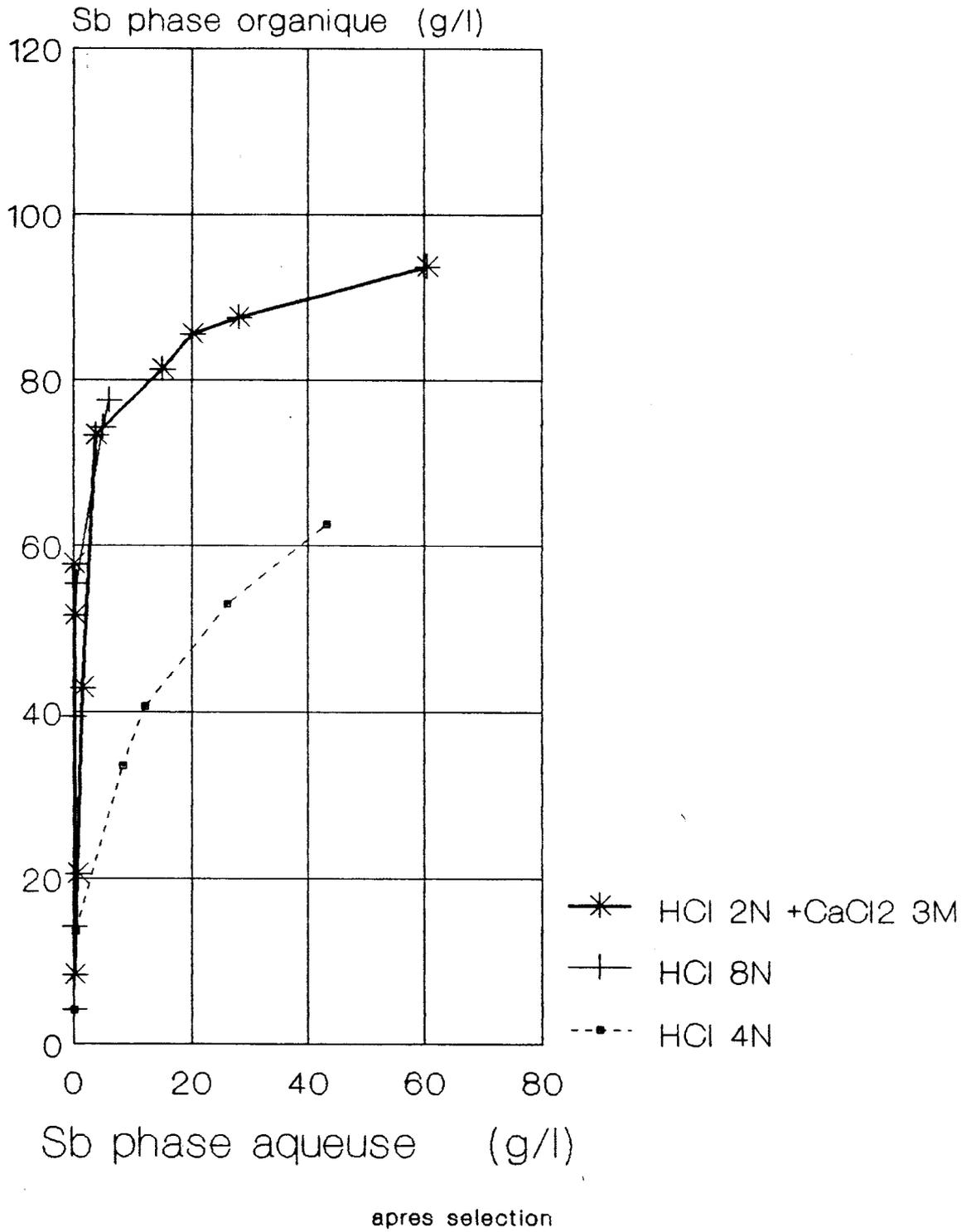


Figure 10 :

Extraction de l'antimoine
Résultats expérimentaux après sélection

7.1. Résultats sélectionnés des contacts

Sb (V) entrée g/l	Sb (V) phase aqueuse g/l	Sb (V) phase organique g/l
4,29	0,0600	4,23
14,40	0,4200	13,98
44,31	8,50	35,81
52,84	12,19	40,65
79,26	26,23	53,03
105,68	43,13	62,55

Tableau 14 : Extraction de l'antimoine (V) -
milieu HCl 4N - O/A = 1 -
40 % TBP + 60 % Solvesso

Sb (V) entrée	Sb (V) phase aqueuse	Sb (V) phase organique
8,87	0,943	8,37
21,94	0,650	20,62
45,90	1,62	20,62
53,53	0,18	51,64
58,46	0,70	57,76
77,10	3,80	73,30
96,40	15,04	81,36
109,48	20,37	85,59
115,65	28,13	87,52
154,17	60,36	93,81

Tableau 15 : Extraction de l'antimoine (V) -
milieu HCl 2N + Ca Cl₂ - O/A = 1
- 40 % TBP + 60 % Solvesso

Sb (V) entrée g/l	Sb (V) phase aqueuse g/l	Sb (V) phase organique g/l
4,36	0,0085	4,21
14,70	0,0200	14,21
40,86	0,0200	39,48
55,91	0,454	55,45
82,03	5,156	74,32
83,76	6,174	77,59

Tableau 16 : Extraction de l'antimoine (V) -
milieu HCl 8N - O/A = 1 -
40 % TBP + 60 % Solvesso

La séparation des phases aqueuse et organique s'est bien effectuée dans le milieu HCl 2N + CaCl 3M mais moins bien en HCl 4N ou 8N. Les difficultés suivantes se sont révélées :

- présence d'une phase visqueuse stable, dans les basses concentrations en Sb(V) en milieu HCl 4N, et qui reste au sein de la phase organique.

- solubilisation de phase organique au sein de la phase aqueuse (coloration rouge) en milieu HCl 8N. Ces traces de phase organique sont parfaitement miscibles, la phase aqueuse ainsi chargée reste limpide et uniformément colorée en rouge.

Par ailleurs, pour les raisons citées précédemment, le dosage des chlorures n'a pas été effectué, et par suite il n'a pas été possible de déterminer $[H^+]$ en particulier dans la phase organique et par suite de caractériser les espèces extraites au moyen des résultats expérimentaux.

En ce qui concerne le nombre de moles de TBP associé à l'antimoine, on remarque que le rapport $\frac{Sb}{TBP}$ peut devenir supérieur à 0,5

7.2. MODELISATION DE L'EXTRACTION DE (Sb V) PAR TBP

La modélisation a conduit aux résultats suivants :

n° de complexe	Equilibres mis en jeu	Logarithme de la constante
1	<u>Phase aqueuse</u> $\text{Sb}^{5+}, 6\text{H}_2\text{O} + 5\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{SbCl}_5, \text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$	1,326
2	<u>Phase organique</u> $\text{Sb}^{5+}, 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{Cl}^- + \text{H}^+ + \text{TBP} \rightleftharpoons \overline{\text{HSbCl}_6, \text{TBP}} + 6\text{H}_2\text{O}$	- 1,575
3	$\text{Sb}^{5+}, 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{Cl}^- + \text{H}^+ + 2\text{TBP} \rightleftharpoons \overline{\text{HSbCl}_6, 2\text{TBP}} + 6\text{H}_2\text{O}$	- 1,551

Coefficients d'interaction

$$B_{\text{Sb}^{5+}/\text{Cl}^-, \text{SbCl}_5} = 0,01$$

$$B_{\text{H}^+/\text{Cl}^-} = 0,02$$

$$B_{\text{Ca}^{++}/\text{Cl}^-} = 0,15$$

$$B_{\text{H}^+, \text{Ca}^{++}/\text{SbCl}_5} = 0,15$$

La figure 11 permet une comparaison des points expérimentaux avec les courbes issues du modèle. Elle traduit une fiabilité médiocre avec une sous-estimation, par le modèle, de l'extraction de l'antimoine aux faibles concentrations.

Ce modèle est donc à considérer avec une certaine prudence pour plusieurs raisons.

La principale est l'instabilité des phases après contact qui fait que l'on n'est pas sûr que les analyses correspondent bien à l'équilibre.

De plus, il n'a pas été fait d'expérimentation en milieu HCl inférieur à 4N, ou 2N en présence de CaCl_2 3M, le modèle ne peut donc être utilisé pour de trop faibles concentrations en acide. L'analyse d'échantillons aqueux à l'équilibre issus de solutions d'entrée de faible teneur en antimoine (0,2 à 4 g/l) n'a pas été possible, l'extraction de l'antimoine est pratiquement totale et les teneurs de Sb (V) aqueux sont tellement faibles qu'elles ne sont pas détectées en ICP. Les courbes calculées coïncident mal avec les points expérimentaux, un surcroît d'étude serait nécessaire pour affiner le modèle.

Néanmoins, le modèle dans son état actuel est déjà capable de rendre des services dans la gestion de l'installation industrielle.

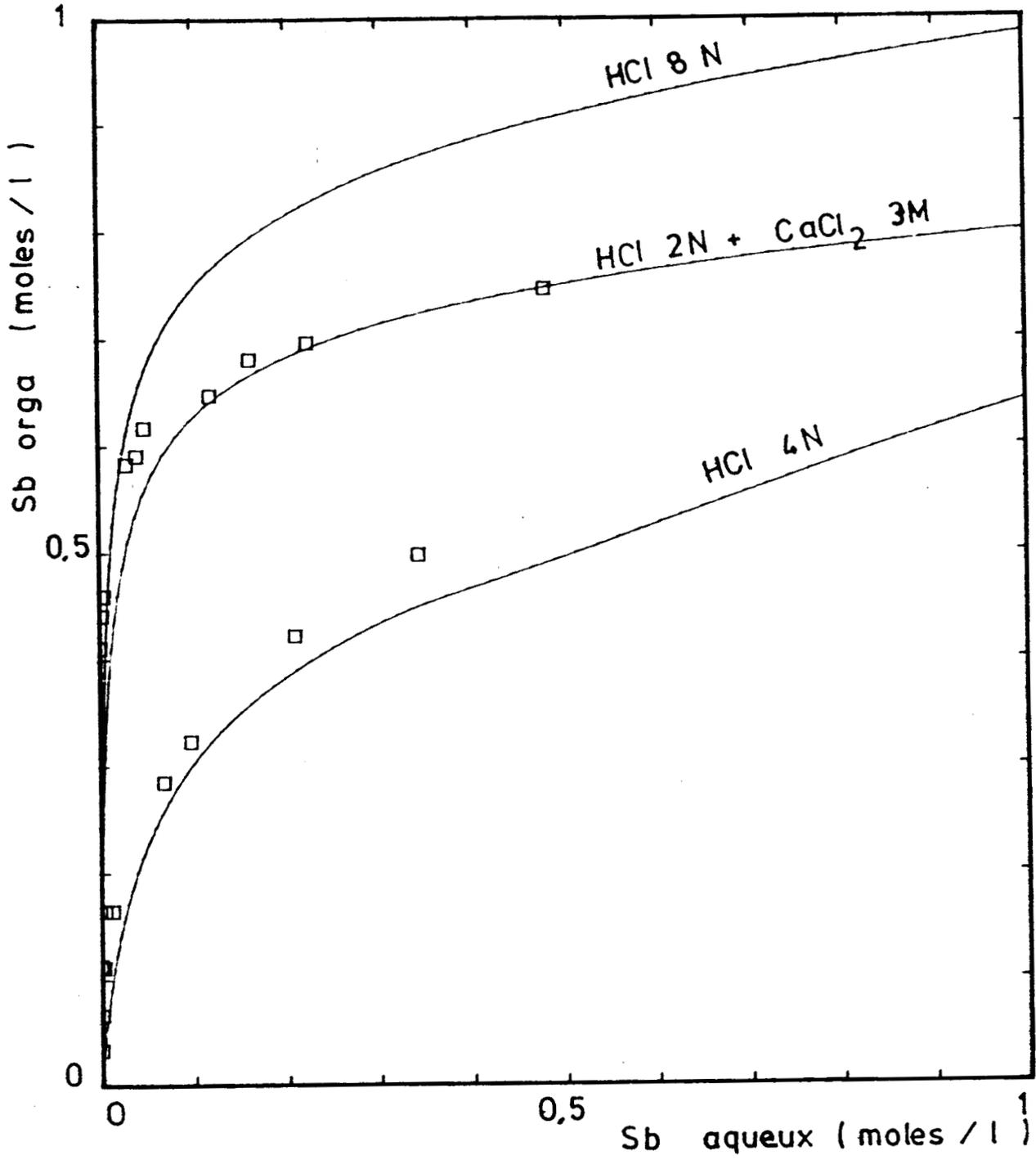


Figure 11 : Courbes d'extraction de l'antimoine (V)
pour diverses concentrations en HCl et en Ca Cl₂ -
O/A = 1 - 40 % TBP + 60 % Solvesso
Reliabilité : 9,6 %

8. EXTRACTION DE L'INDIUM ET DE L'ETAIN A PARTIR DE SOLUTIONS

BINAIRES In - Sn

En vue de la séparation In/Sn il est important de décrire correctement la compétition dans laquelle ils sont engagés. Pour cela, il est nécessaire de se rapprocher des conditions industrielles en examinant le partage de In et de Sn lorsqu'ils sont tous deux en présence.

Normalement, les modèles résultant de l'étude de l'extraction de In et de Sn devraient conduire, quand on les applique aux mélanges In/Sn, à une bonne représentation des résultats. Malheureusement, lors de l'établissement des modèles précédents, de nombreux paramètres (constantes de stabilité des chlorocomplexes, coefficients d'interaction) étaient mal connus et ce sont des valeurs jugées " plausibles " qui avaient été introduites.

Afin de les recalculer, il est possible de s'appuyer sur les mesures expérimentales relatives à l'extraction des mélanges binaires In/Sn.

8.1 SOLUTIONS BINAIRES DE CONCENTRATIONS CROISEES In-Sn

Une série de 6 contacts sur des solutions d'entrée de teneurs en In croissante et teneurs en Sn décroissantes a été effectuée.

Analyse des solutions d'entrée :

Solution n°	<u>In</u> g/l	<u>Sn</u> g/l	<u>H+</u> moles/l	<u>Cl⁻</u> moles/l	<u>Ca⁺⁺</u> moles/l
1	0	75,26	1,66	10,15	2,98
2	9,017	60,21	1,72	9,94	2,97
3	18,03	45,15	1,78	9,73	2,97
4	27,05	30,10	1,84	9,52	2,98
5	36,07	15,05	1,91	9,31	2,98
6	45,08	0	1,97	9,09	2,98

Le solvant est toujours le mélange 40 % de TBP + 60 % de Solvesso, soit 1,47 moles de TBP par litre. Le volume de phase organique reste égal au volume de phase aqueuse et l'agitation dure 15 minutes. Après décantation, la phase organique récupérée est filtrée sur papier.

Analyse des phases à l'équilibre

Echantillon n°	INDIUM		ETAIN	
	phase aqueuse g/l	phase organique g/l	phase aqueuse g/l	phase organique g/l
1	0	0	18,88	56,38
2	7,59	1,425	8,74	51,47
3	12,39	5,64	3,49	41,66
4	13,32	13,73	1,85	28,25
5	12,36	23,71	1,05	14,00
6	9,69	35,37	0	0

Modélisation

La courbe calculée à l'aide du modèle établi à partir des résultats de l'extraction à partir de solutions monométalliques coïncide mal avec les points expérimentaux (cf.fig 12).

Un affinement a été fait qui a conduit à des valeurs des paramètres procurant à une meilleure concordance entre valeurs expérimentales et courbe calculée (cf.fig 13).

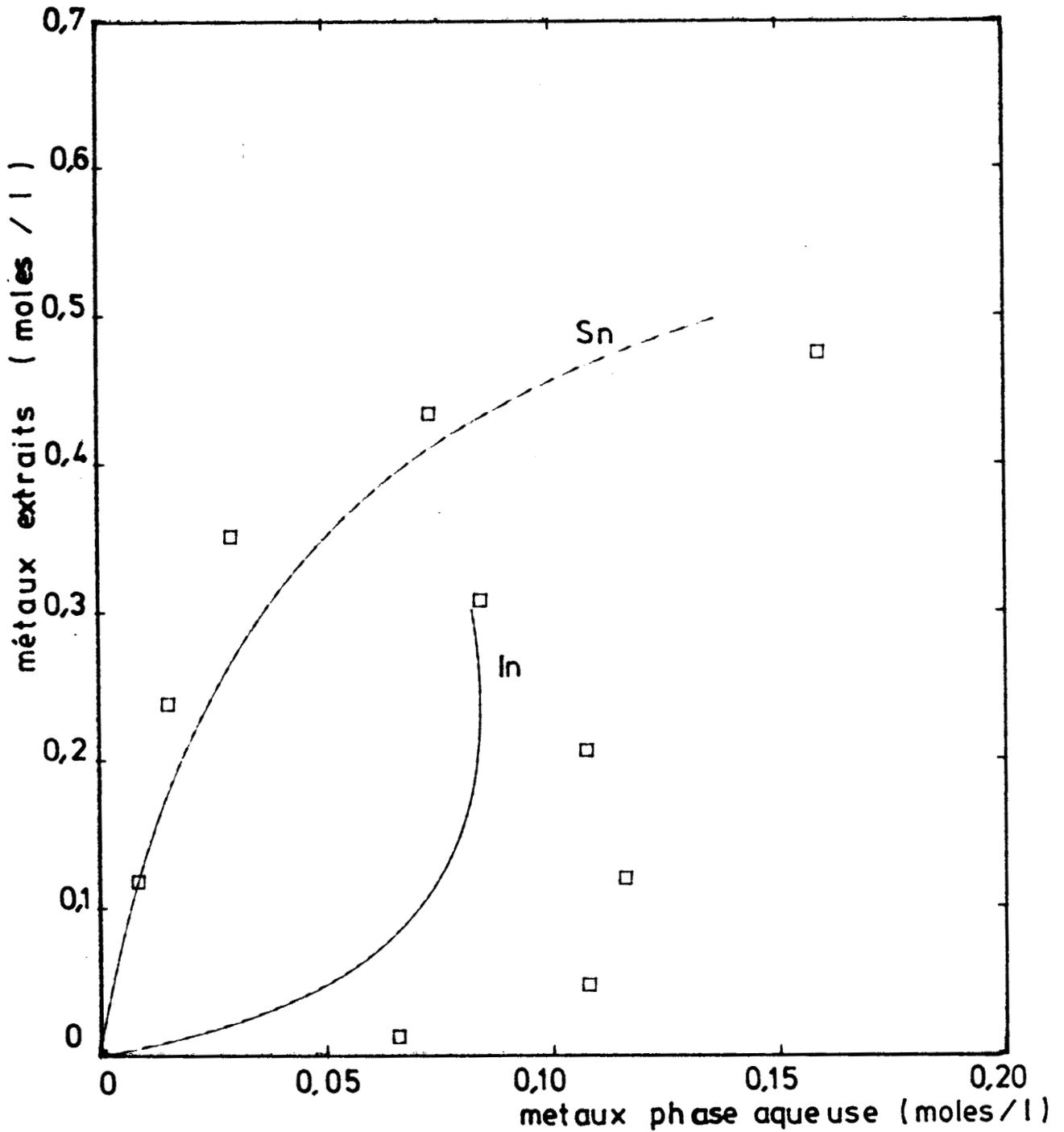


Figure 12 : Extraction de In et Sn (IV)
à partir de solutions binaires croisées,
à l'aide d'un modèle obtenu à partir de l'étude
de solutions monométalliques -
milieu HCl 2N + Ca Cl₂ 3M - O/A = 1 -
40 % TBP + 60 % Solvesso
Reliabilité In : 16,2 %
Reliabilité Sn : 3,9 %

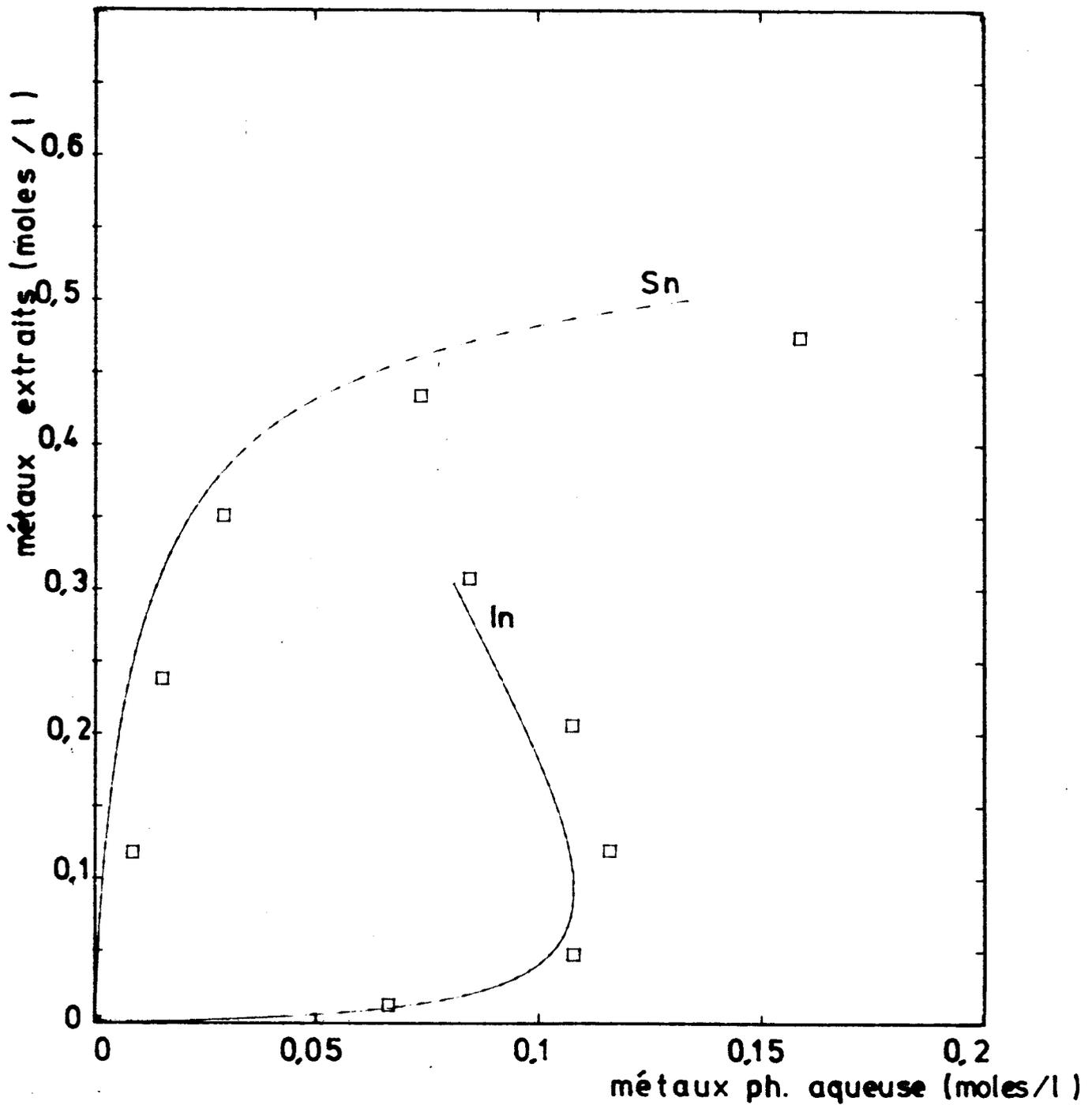


Figure 13 : Courbes d'extraction de In et Sn,
à partir de solutions binaires croisées à l'aide
d'un modèle affiné sur les courbes issues de l'étude

de solutions binaires In - Sn -

O/A = 1 - 40 % TBP + 60 % Solvesso

Reliabilité In : 2,6 %

Reliabilité Sn : 3,8 %

8.2 CONTACTS AVEC RAPPORT $\frac{O}{A}$ VARIABLE

Pour s'approcher de conditions industrielles il a été pratiqué une série de contacts sur la solution d'entrée suivante:

In	=	8,58	g/l
Sn	=	26,38	g/l
H ⁺	=	1,93	moles/l
CaCl ₂	=	3,00	moles/l

Le rapport $\frac{O}{A}$ varie de 0,2 à 0,6 et le solvant est toujours le mélange 40% TBP + 60% Solvesso (TBP = 1,47 moles/litre).

Composition des phases à l'équilibre.

$\frac{O}{A}$	INDIUM		ETAIN	
	phase aqueuse g/l	phase organique g/l	phase aqueuse g/l	phase organique g/l
0,20	8,41	0,853	14,59	58,75
0,30	8,22	1,221	10,02	54,40
0,40	7,84	1,852	5,73	51,54
0,50	7,15	2,868	2,87	46,93
0,60	6,00	4,303	1,29	41,76

Il n'a pas été fait d'affinement à partir de ces résultats, mais simplement un tracé de la courbe calculée et des points expérimentaux (fig 14).

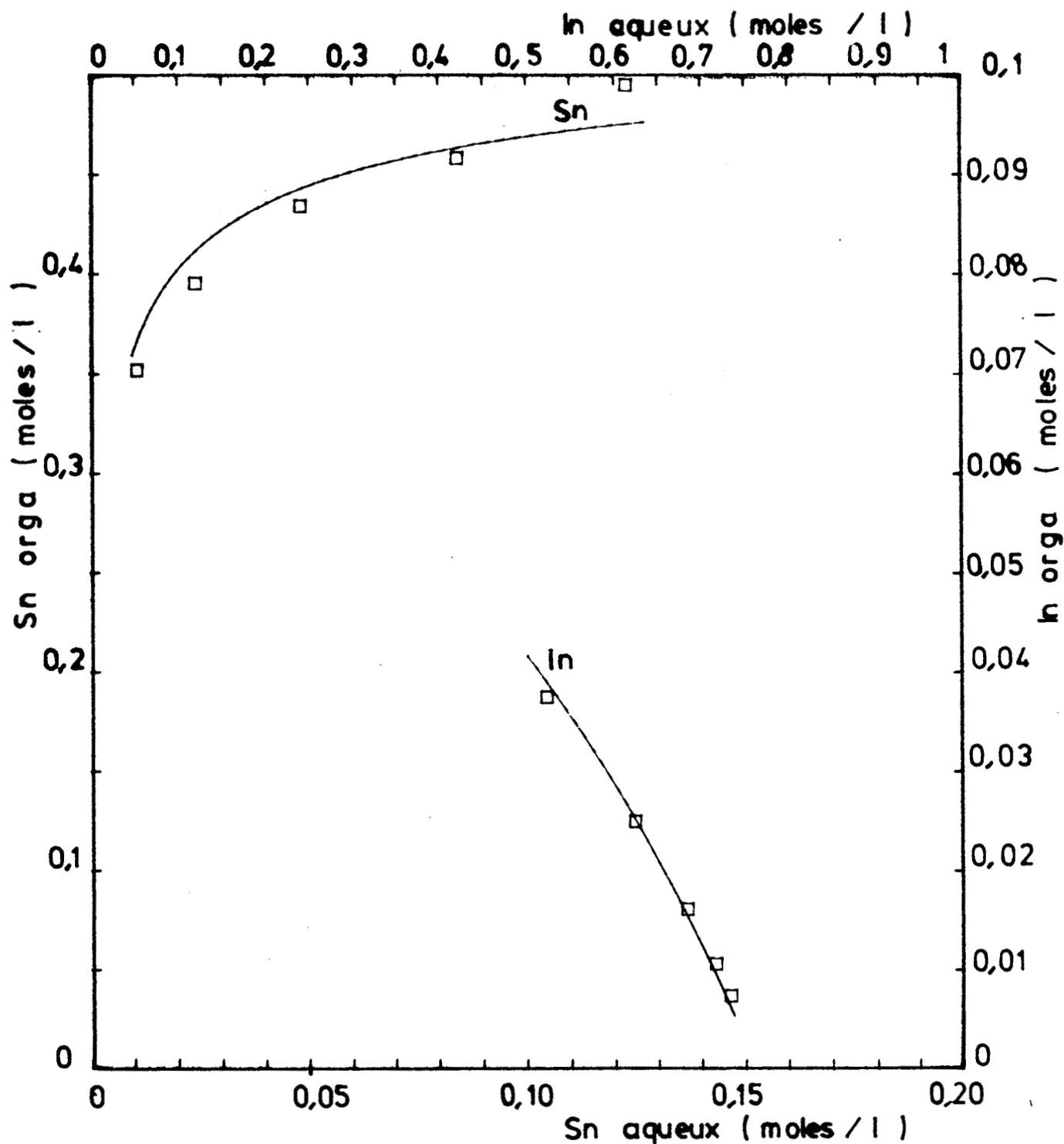


Figure 14 : Courbes d'extraction de In et Sn,
à partir d'une solution d'entrée unique et
de plusieurs valeurs de O/A , à l'aide du modèle affiné
sur les courbes issues de l'étude de solutions
monométalliques et de solutions binaires
 $0,2 < O < A < 0,6$ - 40 % TBP + 60 % Solvesso
Reliabilité In : 15 %
Reliabilité Sn : 2,4 %

Il s'est avéré une bonne concordance entre la courbe calculée et les points expérimentaux. La corrélation est très bonne pour l'étain et un peu moins bonne pour l'indium puisque si la courbe passe bien par les points expérimentaux pour les basses valeurs de $\frac{O}{A}$, elle s'en écarte pour les fortes valeurs. Il faut néanmoins tenir compte du fait que les teneurs en indium de la phase organique sont très faibles, et qu'une petite incertitude sur la valeur du résultat de l'analyse se traduit par un écart relativement important sur le graphique.

8.3 EXTRACTION AVEC UN SOLVANT PLUS CONCENTRE EN TBP

Comme précédemment il a été utilisé une solution d'entrée unique, et un rapport $\frac{O}{A}$ différent pour chaque contact.

Composition de la solution d'entrée.

In	=	18,76	g/l
Sn	=	64,06	g/l
H ⁺	=	1,86	moles/l
Cl ⁻	=	10,54	moles/l
Ca ⁺⁺	=	3,01	moles/l

Le solvant, d'une teneur en TBP égale à 1,80 moles/l, a été préparé de la façon suivante. Dans une fiole jaugée d'un litre, on introduit 480g de TBP. On complète ensuite jusqu'au trait avec du Solvesso 150.

Composition des phases à l'équilibre.

$\frac{O}{A}$	INDIUM		ETAIN	
	phase aqueuse g/l	phase organique g/l	phase aqueuse g/l	phase organique g/l
0,2	18,75	0,0335	47,73	81,63
0,25	18,64	0,0344	46,59	69,63
0,30	18,72	0,0365	41,45	75,34
0,40	18,86	0,0410	34,97	72,71
0,50	18,73	0,0474	27,95	72,22
0,60	18,72	0,057	25,39	64,44

Les courbes calculées à l'aide du modèle mis au point après affinement des valeurs en fonction des résultats obtenus sur les binaires précédents, s'avèrent mal concorder avec les points expérimentaux (fig 13).

- la courbe calculée de l'étain passe par les points expérimentaux centraux mais s'écarte des points extrêmes. Elle n'a pas la même pente qu'une droite joignant les points expérimentaux.

- la courbe calculée de l'indium donne des valeurs des concentrations de l'In en phase organique nettement plus fortes que les valeurs expérimentales (dans des rapports de l'ordre de 5), tout en restant dans le prolongement des valeurs expérimentales.

Les discordances concernant l'indium peuvent provenir d'une insuffisance du modèle ou d'un problème d'analyse. Dans le premier cas, il faudrait, pour y remédier, envisager d'autres stoechiométries d'espèces extraites, avec retouche des constantes d'équilibre. Pour ce qui est de l'analyse, il faut rappeler que l'indium extrait a été analysé suite à une réextraction par l'acide chlorhydrique normal. On peut se demander si la réextraction a été totale. Avant une remise en cause du modèle, il serait important de s'assurer de la validité du protocole d'analyse.

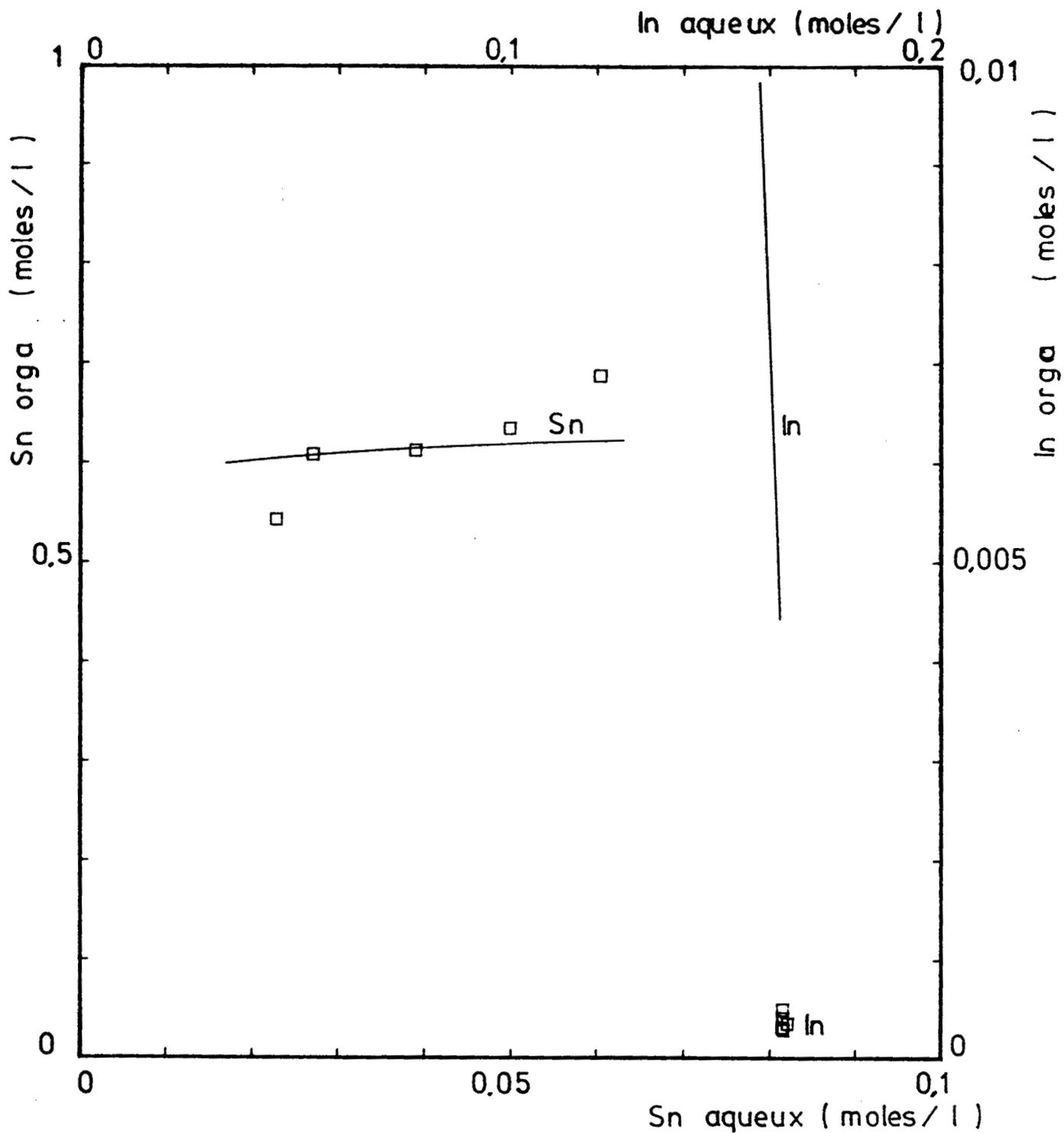


Figure 15 : Courbes d'extraction de In et Sn, à partir d'une solution d'entrée unique, de plusieurs valeurs de O/A et avec un solvant plus riche en TBP.

$0,2 < O/A < 0,6$ - 1,80 moles de TBP/litres

Reliabilité In \sim 1000 %

Reliabilité Sn : 6,3 %

CHAPITRE III

APPLICATION DU MODELE A LA SIMULATION

Le modèle étant établi, il est maintenant possible, par le calcul, de simuler tout équilibre correspondant à des contraintes opératoires données (concentrations des métaux à extraire, composition ionique de la phase aqueuse, rapport des phases.....).

Sur ces bases, nous nous sommes intéressés :

- 1°) à préciser les conditions de meilleure sélectivité en vue de la séparation In/Sn. Il s'agit alors de suivre les pourcentages d'extraction en fonction de la concentration en chlorure dans la phase aqueuse (HCl ou HCl + CaCl₂).
- 2°) à la prédiction des profils de concentration dans certaines unités de l'installation d'extraction. Nous avons plus particulièrement envisagé :
 - la séparation In/Sn lors de la réextraction,
 - la comparaison des profils réels avec ceux issus de la simulation,
 - la compétition In/Sn lors d'une extraction à contre-courant. Nous nous limiterons d'ailleurs, dans ce chapitre à décrire un seul exemple et qui concernera ce type d'unité.

1. RECHERCHE DES CONDITIONS DE MEILLEURE SELECTIVITE

Les valeurs des concentrations calculées en phase organique, ou en phase aqueuse, ou bien la quantité d'éléments peuvent être représentés sous forme de graphiques à l'aide de programmes appropriés.

Dès lors, si on fait varier la teneur d'un des constituants, on peut tracer les courbes de l'évolution de la concentration d'autres espèces, en phase organique plus spécialement, en fonction de ce constituant. Il sera ainsi possible de définir les conditions de meilleure sélectivité. Ce sont les concentrations du constituant pour lesquelles les courbes des espèces extraites sont séparées par une distance maximum.

Dans ce qui suit, il a été examiné de cette façon les conditions de meilleure sélectivité pour la séparation de l'indium, l'étain et l'antimoine en fonction de la concentration en HCl. Pour ce faire, on a tracé les courbes représentant les concentrations organiques d'indium, d'étain et d'antimoine en fonction de la quantité totale de moles d'acide chlorhydrique.

1.1. Cas de solutions binaires In - Sn

Il a été considéré l'extraction obtenue à partir de solutions binaires In Sn (courbes d'indice 1 et 3 des figures 16 à 18). Celles obtenues à partir de solutions d'In ou Sn seul (courbes d'indice 2 et 4), y ont été ajoutées et servent de référence. Les concentrations en acide chlorhydrique varient de 0 à 10 moles/litre. Ces courbes ont été tracées dans l'hypothèse où la phase aqueuse contient 3 moles/litre de CaCl_2 et dans celle où elle en est exempte.

La présence de CaCl_2 accroît l'extraction de In^{3+} et Sn^{4+} , en raison d'un niveau chlorures plus élevé, et cette dernière est maximum lorsque In^{3+} ou Sn^{4+} sont pris isolément, à cause de l'absence de compétition.

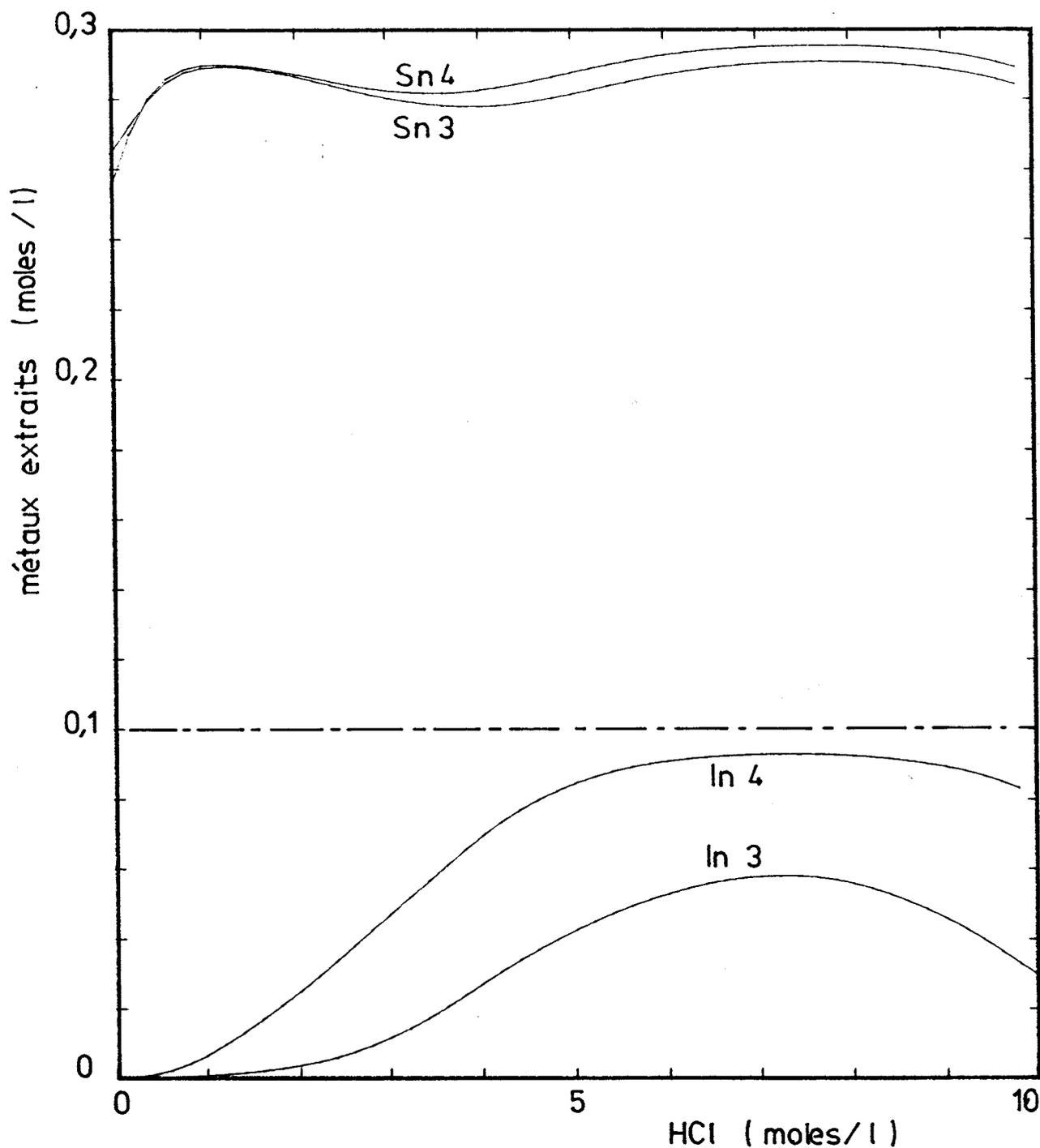


Figure 16 :
Extraction de In^{3+} et Sn^{4+} avec concentration
en HCl croissante, en l'absence de Ca Cl_2

Courbes	Composition de la solution d'entrée initiale			
	In^{3+} (moles/l)	Sn^{4+} (moles/l)	Cl^- (moles/l)	Ca^{++} (moles/l)
In_3, Sn_3	0,1	0,3	1,5	0
In_4	0,1	0	0,3	0
Sn_4	0	0,3	1,2	0

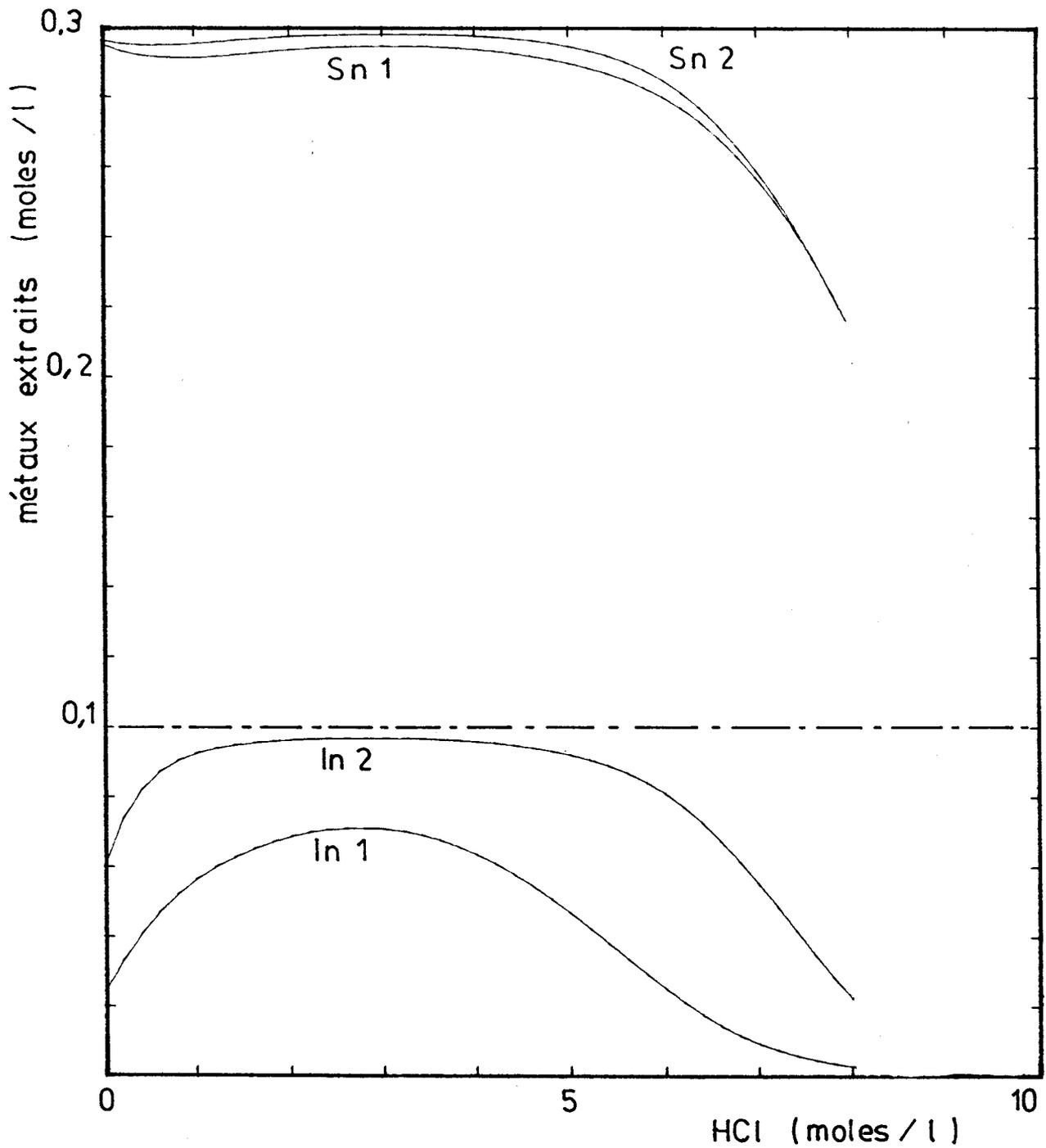


Figure 17 :
Extraction de In^{3+} et Sn^{4+} ,
avec concentration en HCl croissante, en présence de Ca Cl_2

Courbes	Composition de la solution d'entrée initiale			
	In^{3+} (moles/l)	Sn^{4+} (moles/l)	Cl^- (moles/l)	Ca^{++} (moles/l)
In_1, Sn_1	0,1	0,3	7,5	3
In_2	0,1	0	6,3	3
Sn_2	0	0,3	7,2	3

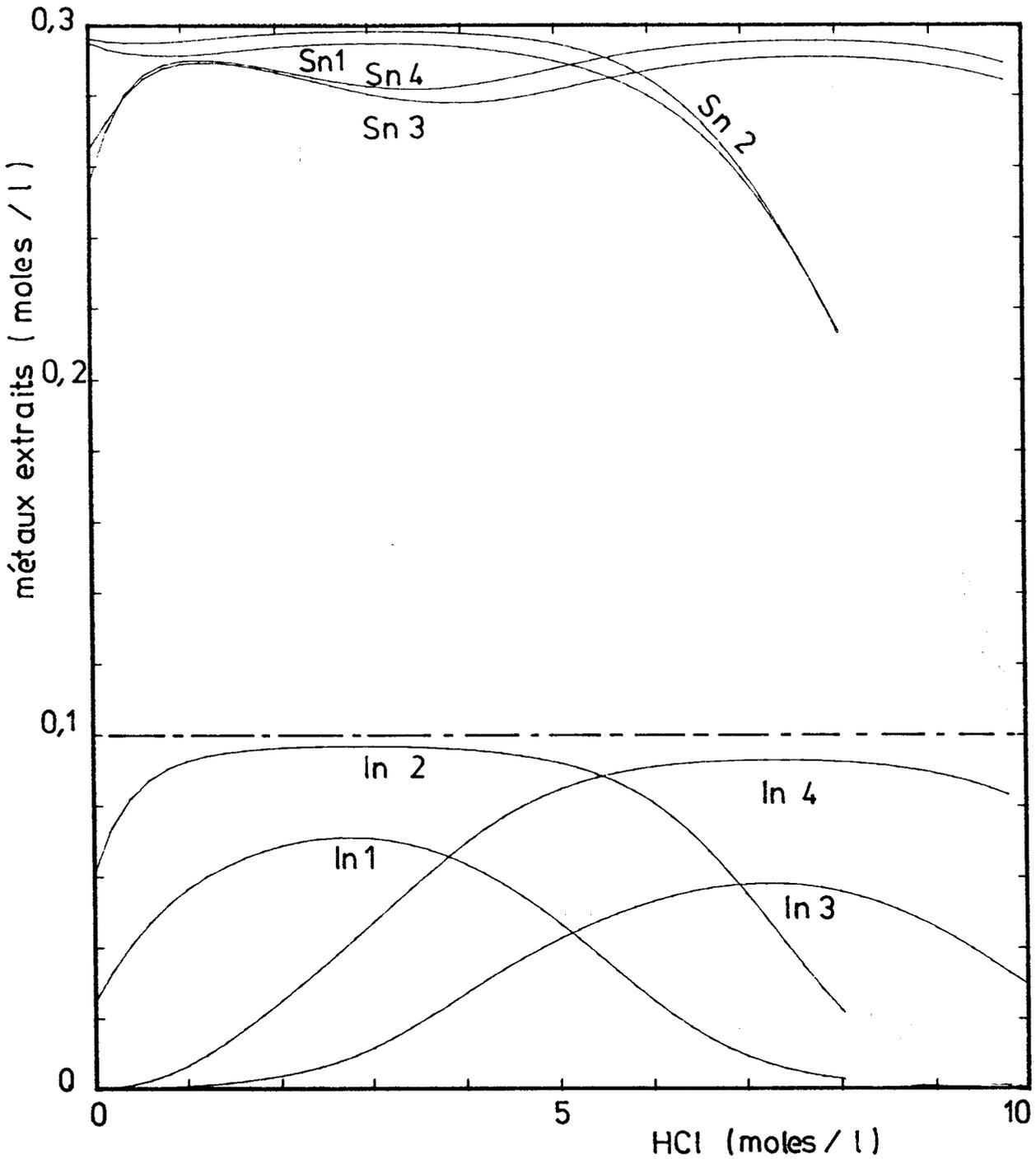


Figure 18
Extraction de In^{3+} et Sn^{4+}
quand la concentration en HCl croît de 0 à 10 moles/litre

Courbes	Compositon de la solution d'entrée initiale			
	In^{3+} moles/l	Sn^{4+} moles/l	Cl^- moles/l	Ca^{++} moles/l
In_1, Sn_1	0,1	0,3	7,5	3
In_2	0,1	0	6,3	3
In_3, Sn_3	0,1	0,3	1,5	0
In_4	0,1	0	0,3	0
Sn_2	0	0,3	7,2	3
Sn_4	0	0,3	1,2	0

La meilleure séparation In-Sn s'obtient lorsque le système ne contient pas de CaCl_2 et la concentration en HCl est inférieure ou égale à 1 mole/litre. L'indium n'est pas extrait et reste donc dans la phase aqueuse. L'étain passe à plus de 96 % dans la phase organique. (Pourcentages valables pour les concentrations en In et Sn considérées).

En présence de 3 moles/litre de CaCl_2 on constate une chute de l'extraction de Sn^{4+} et surtout d' In^{3+} lorsque le niveau en HCl excède 6N. Cependant, à partir de HCl 8 N, le chlorure de calcium précipite, et par conséquent il n'est plus possible de considérer des solutions en contenant 3 moles/litre.

1.2. Cas de solutions ternaires In-Sn-Sb

Afin de limiter le nombre de cas examinés, il a seulement été considéré l'extraction de In^{3+} , Sn^{4+} , Sb^{5+} lorsqu'ils sont présents simultanément dans la solution d'entrée. Deux configurations de cette dernière ayant été envisagées.

1. en l'absence de CaCl_2
2. en présence de CaCl_2

Il faut cependant garder à l'esprit que le modèle concernant Sb est d'une fiabilité restreinte, tout d'abord parce que les solutions soumises à l'analyse étaient particulièrement instables, mais aussi parce que le domaine exploré, pour les concentrations en Cl^- était resté assez étroit. Ainsi, on peut considérer qu'en deçà d'un niveau 4 M en chlorures, les conclusions risquent d'être erronées (portions de courbes en pointillés sur les figures 19 - 20).

1.2.1. En l'absence de CaCl_2 et au delà de HCl 4N

Extraction

L'étain est fortement extrait pour toutes concentrations en HCl, avec un maximum pour HCl = 8N, correspondant à une extraction de 89 %.

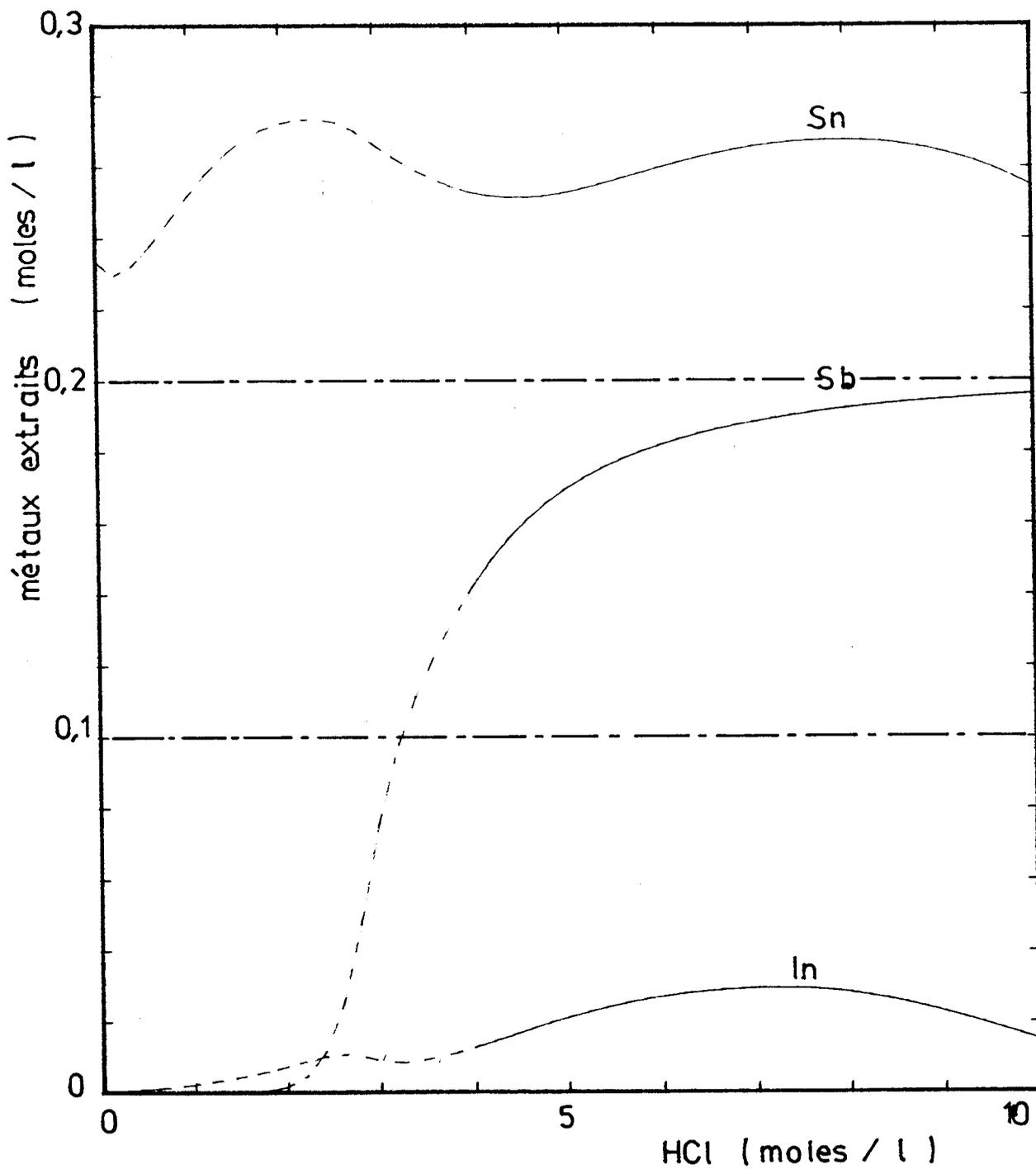


Figure 19 :
Extraction de In^{3+} , Sn^{4+} , Sb^{5+}
quand la concentration en HCl croît de 0 à 10 moles/l

Composition de la solution d'entrée initiale (moles/l)

In^{3+} : 0,1	Cl^- = 2,5
Sn^{4+} : 0,3	Ca^{++} = 0
Sb^{5+} : 0,2	

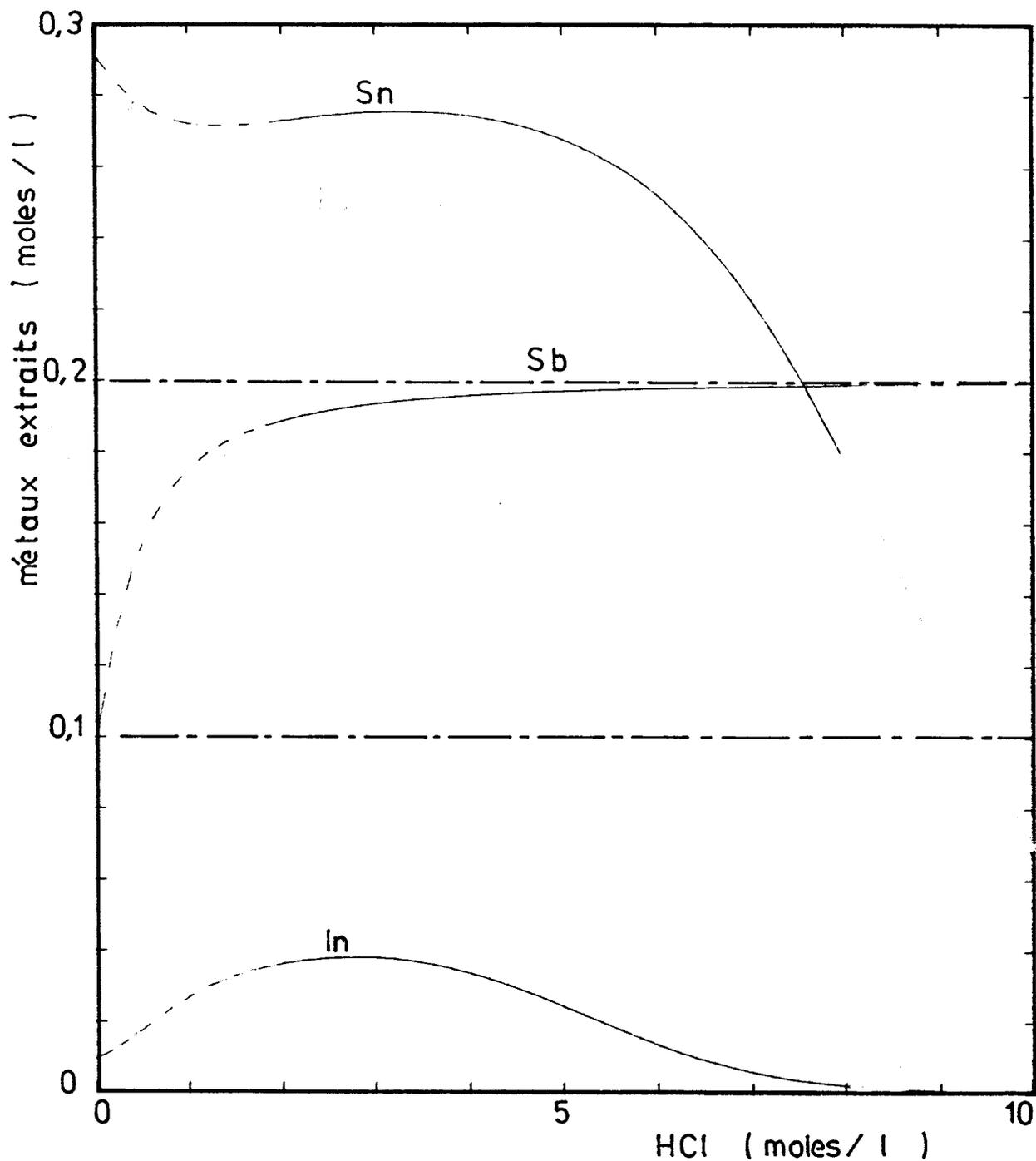


Figure 20 :
Extraction de In^{3+} , Sn^{4+} , Sb^{5+}
quand la concentration en HCl croît de 0 à 10 moles/l
en présence de CaCl_2

Compositon de la solution d'entrée initiale (moles/l)

In^{3+} : 0,1

Cl^- = 8,5

Sn^{4+} : 0,3

Ca^{++} = 3

Sb^{5+} : 0,2

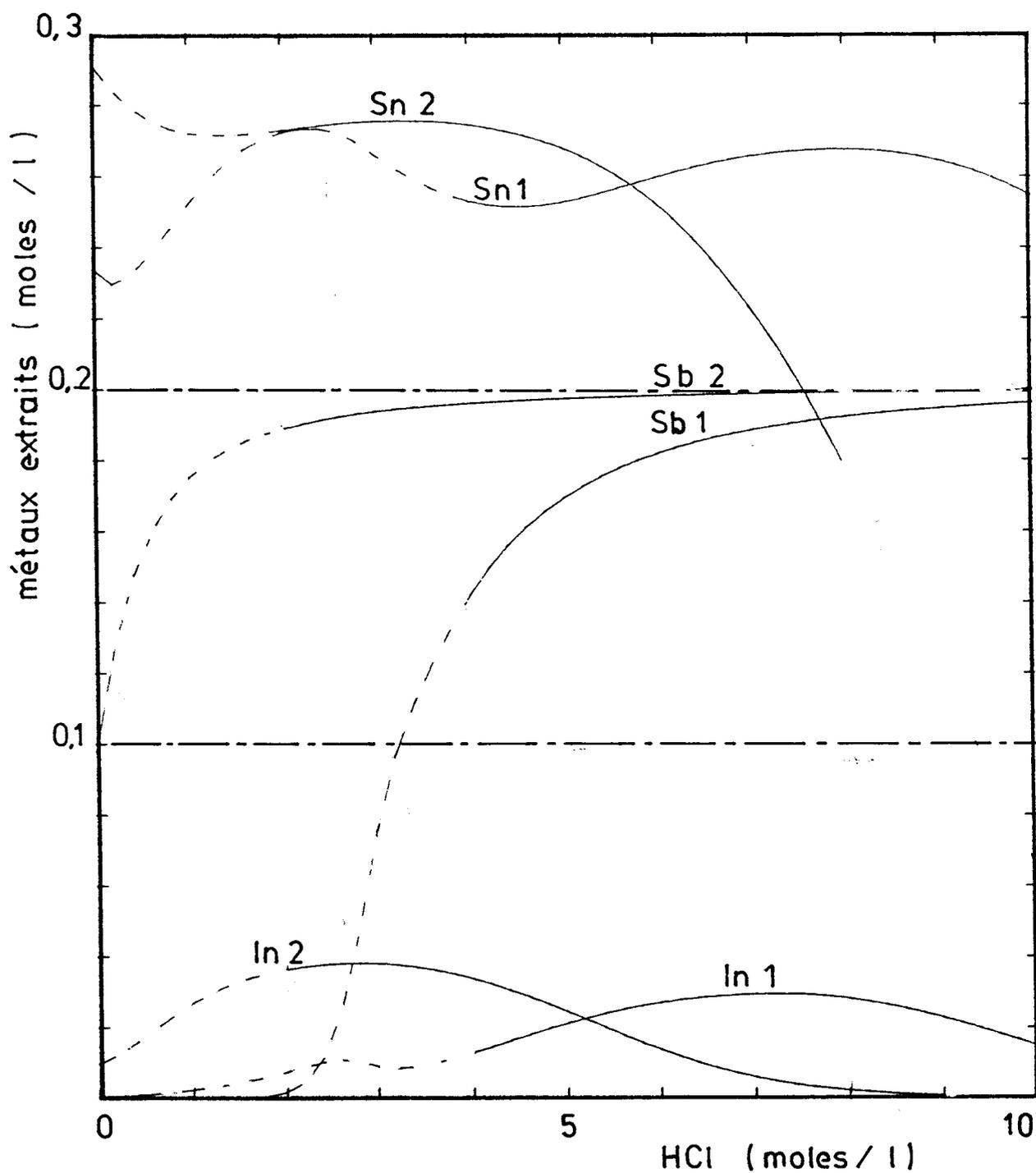


Figure 21 :
Extraction de In^{3+} , Sn^{4+} , Sb^{5+}
quand la concentration en HCl croît de 0 à 10 moles/l

Courbes	composition de la solution d'entrée initiale				
	In^{3+} (moles/l)	Sn^{4+} (moles/l)	Sb^{5+} (moles/l)	Cl^- (moles/l)	Ca^{++} (moles/l)
$\text{In}_1, \text{Sn}_1,$ Sb_1	0,1	0,3	0,2	2,5	0
$\text{In}_2, \text{Sn}_2,$ Sb_2	0,1	0,3	0,2	8,5	3

L'extraction de l'antimoine est plus faible pour $(\text{HCl}) = 4 \text{ N}$ (71 %), mais croît constamment jusqu'à atteindre 98 % pour $(\text{HCl}) = 10 \text{ N}$. L'indium est faiblement extrait : 15 % pour HCl 4N et 10N, et présence d'un maximum de 32 % pour $(\text{HCl}) = 7,5 \text{ N}$.

Sélectivité

La solution sans CaCl_2 se prête mal à la séparation de ces trois métaux. Pour les fortes teneurs en HCl l'extraction de l'antimoine est presque totale, mais on retrouve également 90 % de l'étain et 15 % ou un peu plus de l'indium dans la phase organique.

1.2.2. En présence de CaCl_2 3M et 2M $\langle (\text{HCl}) \rangle < 8 \text{ M}$

Extraction

In^{3+} et Sn^{4+} présentent une extraction maximum vers $\text{HCl} = 3 \text{ N}$ (38 % pour In^{3+} et 91 % pour Sn^{4+}) puis décroissent, sous l'effet de la compétition avec HCl .

L'antimoine reste toujours fortement extrait 95 % pour $\text{HCl} = 2 \text{ N}$ et 100 % pour $\text{HCl} = 8 \text{ N}$.

Sélectivité

Le seul élément que l'on pourrait prétendre isoler, lorsque la solution d'entrée contient du chlorure de calcium est l'indium. Vers $(\text{HCl}) = 8 \text{ N}$, il n'est pratiquement pas extrait. Il peut être théoriquement envisagé d'extraire tout l'antimoine, plus environ 90 % de l'étain. Tout l'indium plus approximativement 10 % de l'étain restant en phase aqueuse. Cependant, vu la teneur égale à 8N en HCl , ce ne sont pas là des conditions attractives pour une installation industrielle. Bien que la sélectivité soit moindre il est préférable pour isoler l'indium de se situer de l'autre côté

du graphique, à $(\text{HCl}) = 2\text{N}$, et d'augmenter la capacité de séparation en influant sur les paramètres de l'unité de production (débits, concentrations, nombre d'étages).

Là encore les pourcentages d'extraction cités ne sont valables que pour les concentrations en In^{3+} , Sn^{4+} et Sb^{5+} considérées dans le présent exemple.

Le modèle ainsi appliqué permet donc de retrouver les résultats d'observations faites dans l'installation industrielle : forte extraction de l'étain et de l'antimoine qui sont extraits préférentiellement à l'indium, pour de faibles acidités en l'absence de CaCl_2 . D'autres enseignements apparaissent. D'une part, la très faible extraction de l'antimoine aux basses acidités, en particulier en l'absence de CaCl_2 , c'est-à-dire à une faible concentration en chlorures, avec cependant les réserves émises précédemment concernant la validité du modèle de l'extraction de l'antimoine pour les faibles acidités. D'autre part, la sensibilité de l'extraction de l'étain à la concentration en acide chlorhydrique en présence de CaCl_2 est mise en évidence : la concentration en Sn dans la phase organique diminue rapidement, à partir de $(\text{HCl}) = 4\text{N}$.

2. ETUDE DE LA COMPETITION INDIUM-ETAIN DANS UNE BATTERIE D'EXTRACTEURS

En vue de l'application sur une fraction d'une installation de production, il a été recherché l'influence des paramètres suivants : nombre d'étages de cette partie d'installation, concentration du solvant en tributyl-phosphate et valeur relative des débits de phases organiques et aqueuses (rapport O/A).

La méthode utilisée repose sur l'emploi du programme INSTALLEX. Il a été considéré 1, 2 ou 3 étages en série traversés par le flux aqueux et le flux organique, à contre-courant. Pour une même composition de l'influent, il a été effectué des simulations successives en faisant varier les paramètres pris deux à deux :

- dans tous les cas le rapport des débits a pris des valeurs allant de 0,2 à 0,6 ou 0,7,
- l'autre paramètre ayant été la première fois le nombre d'étages (pris égal à 1, 2 ou 3) et la seconde fois la concentration en TBP de la phase organique (de 1,47 à 1,98).

Le programme INSTALLEX a fourni les concentrations de chaque constituant à la sortie de chaque étage : Il en a été tiré les taux d'extractions, baptisés en fonction du but recherché :

- extraction de l'étain
- perte en indium

A partir de ces chiffres, sont exprimées les valeurs des fonctions :

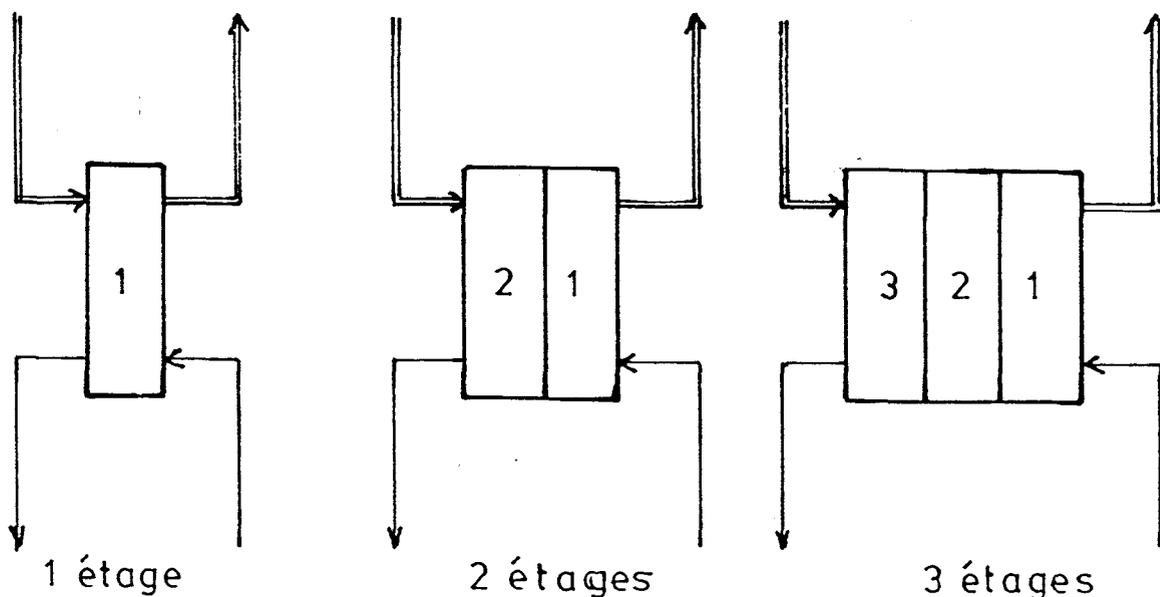
$$\text{taux d'extraction} = f\left(\frac{O}{A}, \text{nombre d'étages}\right)$$

$$\text{et } \text{taux d'extraction} = f\left(\frac{O}{A}, \text{concentration en TBP}\right)$$

puis tracées les courbes représentatives de ces fonctions (figures 22 et 23).

2.1. Influence du nombre d'étages

Le calcul des concentrations à chaque étage a été effectué pour les 3 dispositions suivantes :



Le graphique de la Figure 22 montre que l'extraction de l'étain est pratiquement égale pour 2 étages ou 3 étages. Elle croît linéairement et s'approche de 100 % pour $O/A = 0,7$.

Avec un étage, elle est plus faible, croît moins vite et s'infléchit pour plafonner à 86 % pour $O/A = 0,7$.

La perte en indium augmente de façon exponentielle quand O/A croît. Mais elle décroît quand le nombre d'étages croît. Si l'on veut maintenir l'indium dans la phase aqueuse, il faut donc qu'elle soit minimale et donc que le nombre d'étages soit aussi grand que possible. L'étain étant mieux extrait dans le cas de plusieurs étages, on a là encore intérêt à utiliser 3 étages avec un grand rapport O/A .

2.2. Influence de la concentration en TBP de la phase organique

Le calcul a été fait pour une installation de 2 étages.

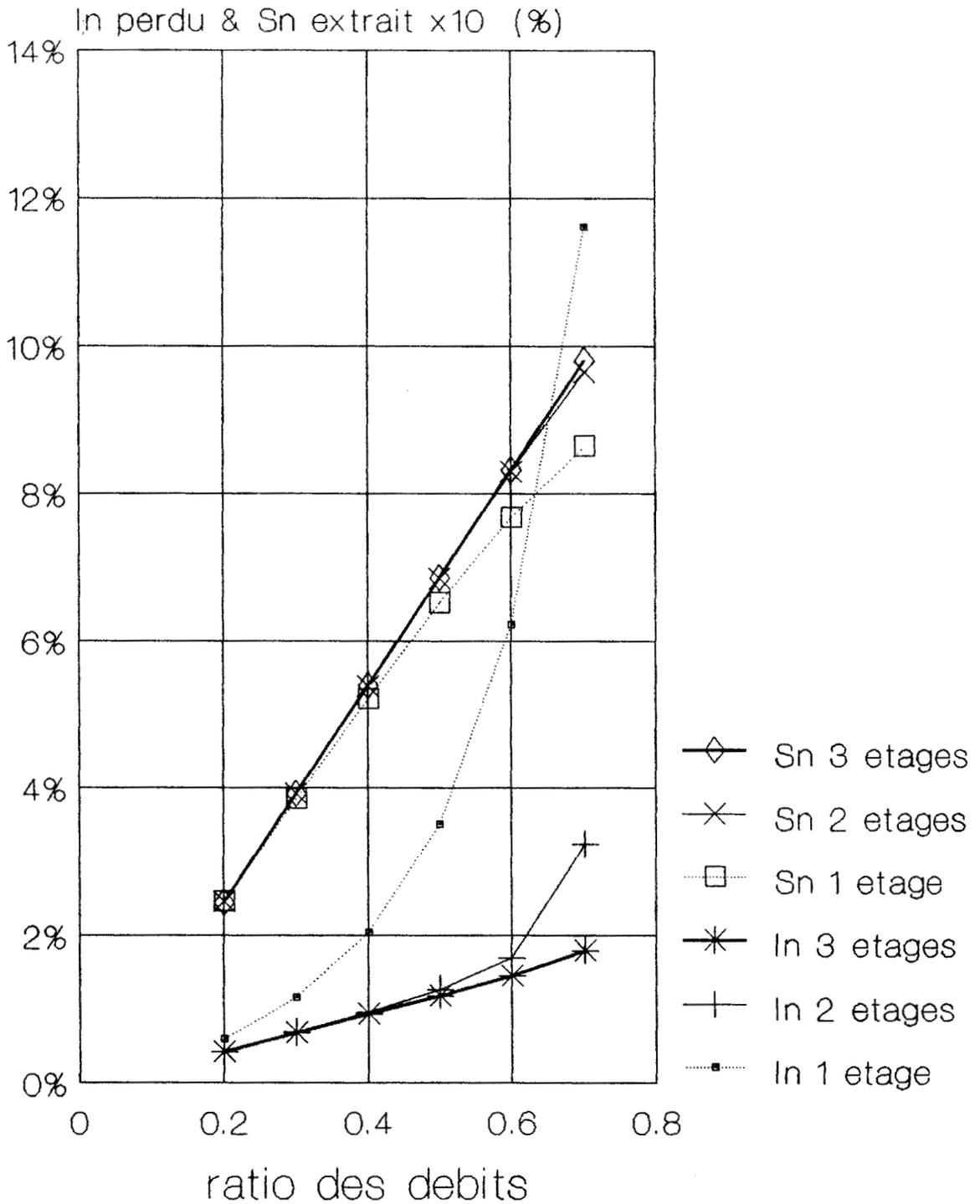


Figure 22 : Simulation de la compétition In-Sn dans une batterie d'extracteurs. Influence du nombre d'étages.

Le graphique de la Figure 23 indique que l'extraction croît pratiquement linéairement quand O/A croît, tant pour l'étain que pour l'indium.

Les résultats concernant les solvants contenant 1,8 ou 1,97 moles de TBP par litre ne doivent être considérés qu'à titre indicatif, puisque des résultats antérieurs ont montré que le modèle établi pour une concentration 1,47 litres de TBP/litre, ne semble pas donner des résultats exacts pour d'autres concentrations. Seule la tendance peut être retenue. On peut donc en déduire que l'extraction de l'étain est plus importante pour des concentrations élevées en TBP. Celle de l'indium obéit à la même règle. On arrive ainsi à deux conclusions contradictoires :

- pour avoir une extraction de l'étain aussi grande que possible, il faut une concentration élevée en TBP dans le solvant,
- pour avoir une perte en indium aussi faible que possible il faut une concentration en TBP petite.

Le producteur se trouve alors placé devant un choix : privilégier la quantité d'indium restant en phase aqueuse, en adoptant une faible concentration en TBP dans le solvant, mais cet indium contiendra une quantité plus importante d'étain, ou bien privilégier la pureté de l'indium en supportant une fuite plus grande d'indium dans le solvant.

Ces exemples ont montré l'utilisation du modèle dans l'intention de mettre en évidence l'influence, et par suite choisir les valeurs appropriées, de 3 paramètres :

- rapports des débits, ou des volumes de phase
- nombre d'étages
- concentration en TBP du solvant

On peut de façon analogue simuler l'influence de n'importe quel autre paramètre du système. De même en ce qui concerne l'effet étudié. Dans ce qui précède, les taux d'extraction ont été le critère d'appréciation du paramètre, mais d'autres pourraient tout aussi bien être retenus.

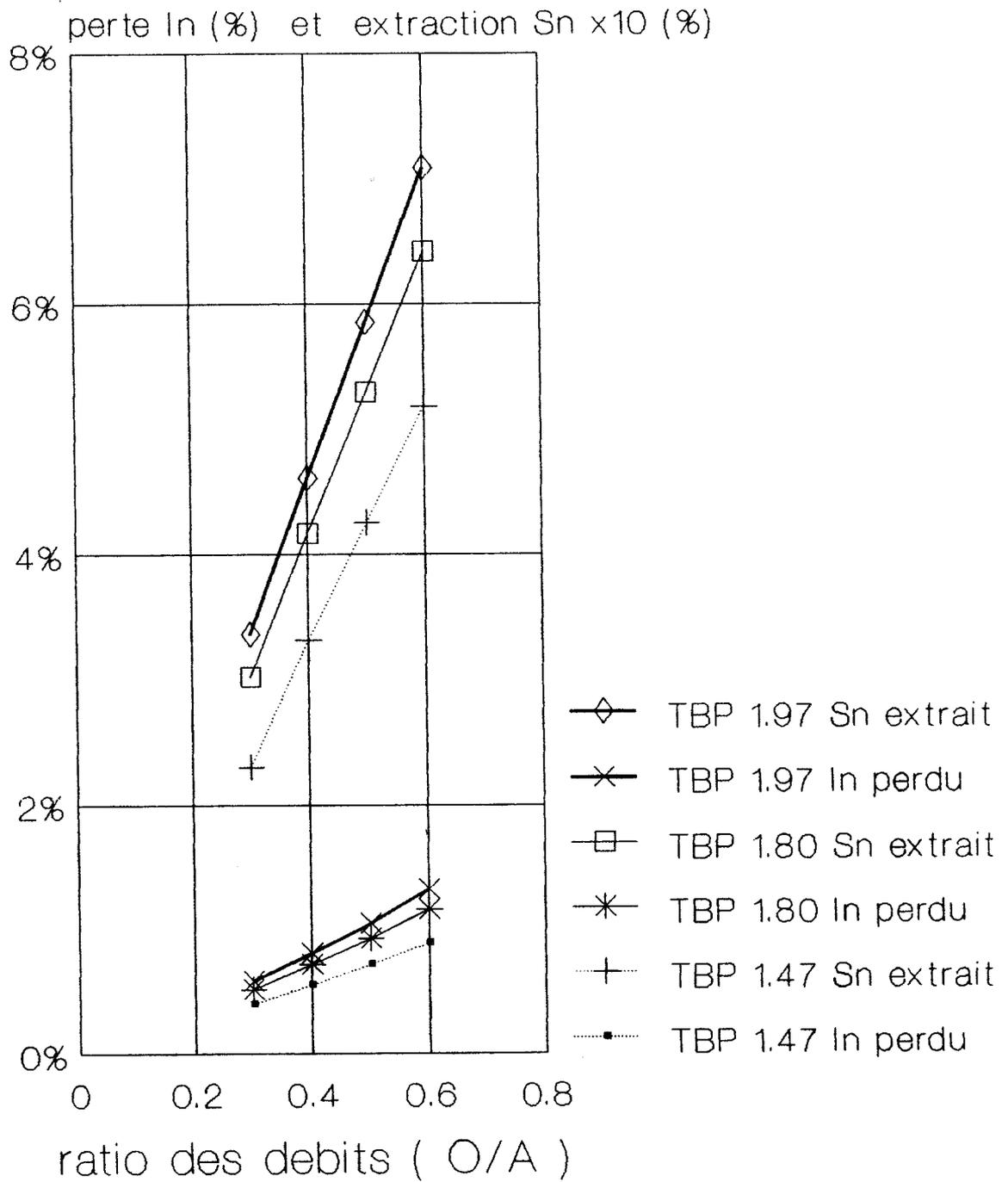


Figure 23 : Simulation de la compétition In-Sn dans une batterie d'extracteurs, Influence de la teneur en TBP du solvant.

2.3. Profils de concentrations dans la batterie d'extracteurs

L'évolution des concentrations en indium et en étain au fil des étages a été représentée graphiquement dans le cas d'une batterie de 3 étages. Un nombre inférieur serait pour le moins, d'un intérêt limité. L'exemple développé pouvant présenter une ressemblance avec des conditions industrielles réelles, les concentrations ne sont pas indiquées. L'évolution des teneurs est exprimée en % de la teneur du métal concerné dans l'influent. Le schéma de la figure 28 illustre la circulation des phases aqueuse et organique et la variation des teneurs dans la batterie.

Lors de la première approche, globale, on discerne une extraction maximale de l'étain dès le commencement des contacts (étage 3 pour le solvant) qui se maintient à niveau élevé jusqu'à la sortie (étage 1).

L'indium est bien extrait à l'étage 3, parce que le solvant rencontre une phase aqueuse assez pauvre en étain et très riche en indium. Puis dans les étages 2 et 1, les phases aqueuses rencontrées contenant de plus en plus d'étain et de moins en moins d'indium, ce dernier est en fin de batterie très peu extrait.

Au niveau des phases aqueuses, l'étain après une légère augmentation de teneur en sortie d'étage 1, par rapport à l'influent, la voit diminuer, d'étage en étage, parce qu'il va dans la phase organique d'où il chasse l'indium.

La teneur en indium, quant à elle, après avoir, en sortie d'étage 1, conservé sensiblement la même valeur que dans l'influent, augmente beaucoup à la sortie de l'étage 2. Ce pic est dû au fait que la phase organique entrant à l'étage 2 est riche en indium, et rencontre la phase aqueuse sortant de l'étage 1 riche en étain. Ce dernier va dans la phase organique, y délogeant l'indium, lequel se retrouve donc massivement dans la phase aqueuse. A l'étage 3, la phase organique entrante, qui est du solvant vierge, rencontre la phase aqueuse sortant de l'étage 2, très riche en indium, pour la raison qui vient d'être indiquée, lequel indium passe en quantité relativement importante dans la phase organique. On retrouve alors en sortie de l'étage 3 une teneur en indium ramenée à une valeur légèrement inférieure à celle qu'elle a dans l'influent.

Cette description des phénomènes n'est valable que pour un rapport des volumes de phases suffisamment grand ($O/A > 0,5$). Pour les faibles valeurs de ces rapports, les variations sont estompées et les teneurs en indium et étain varient peu d'un étage à l'autre, comme on peut le constater sur les figures 24 à 27.

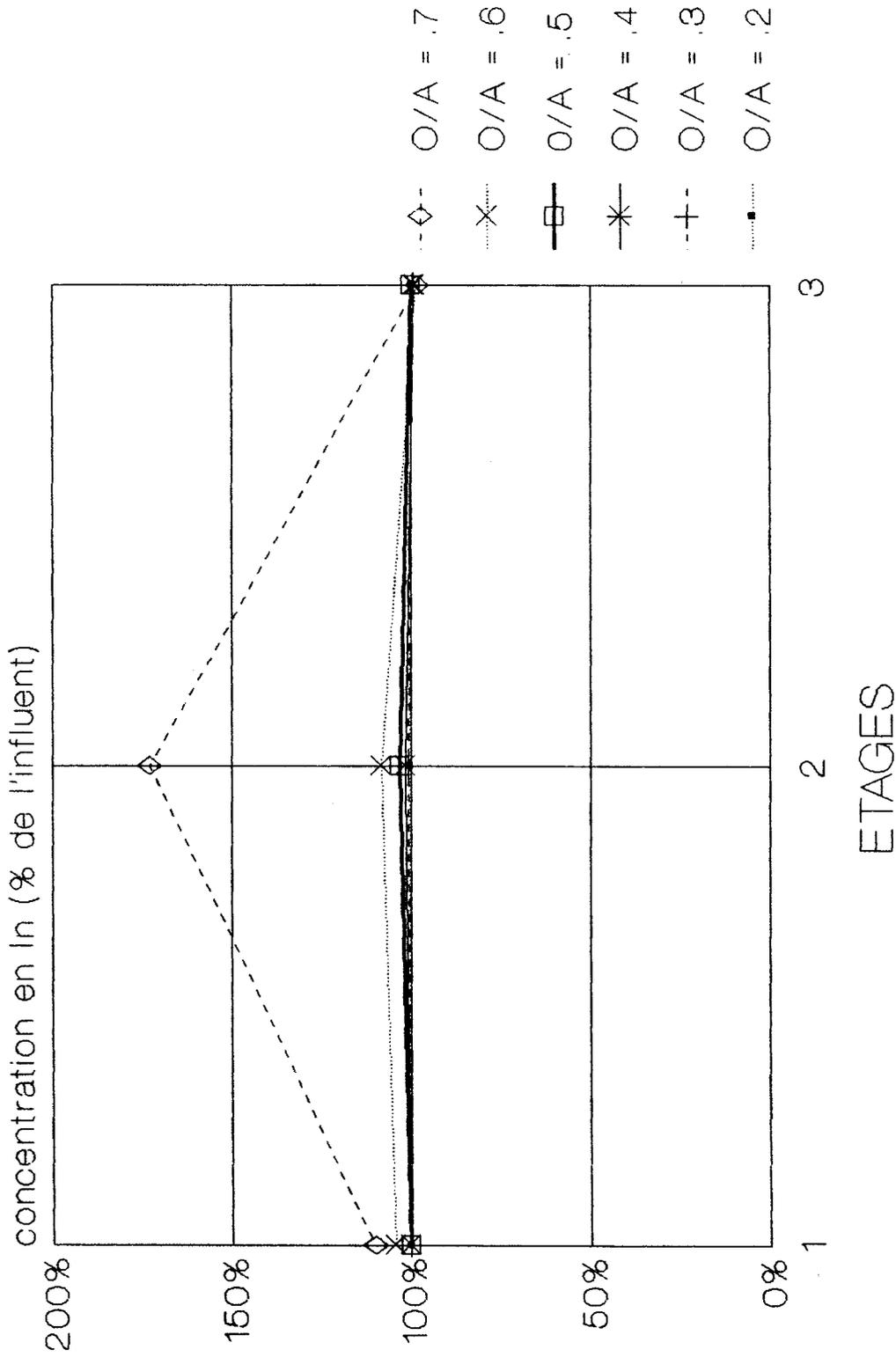
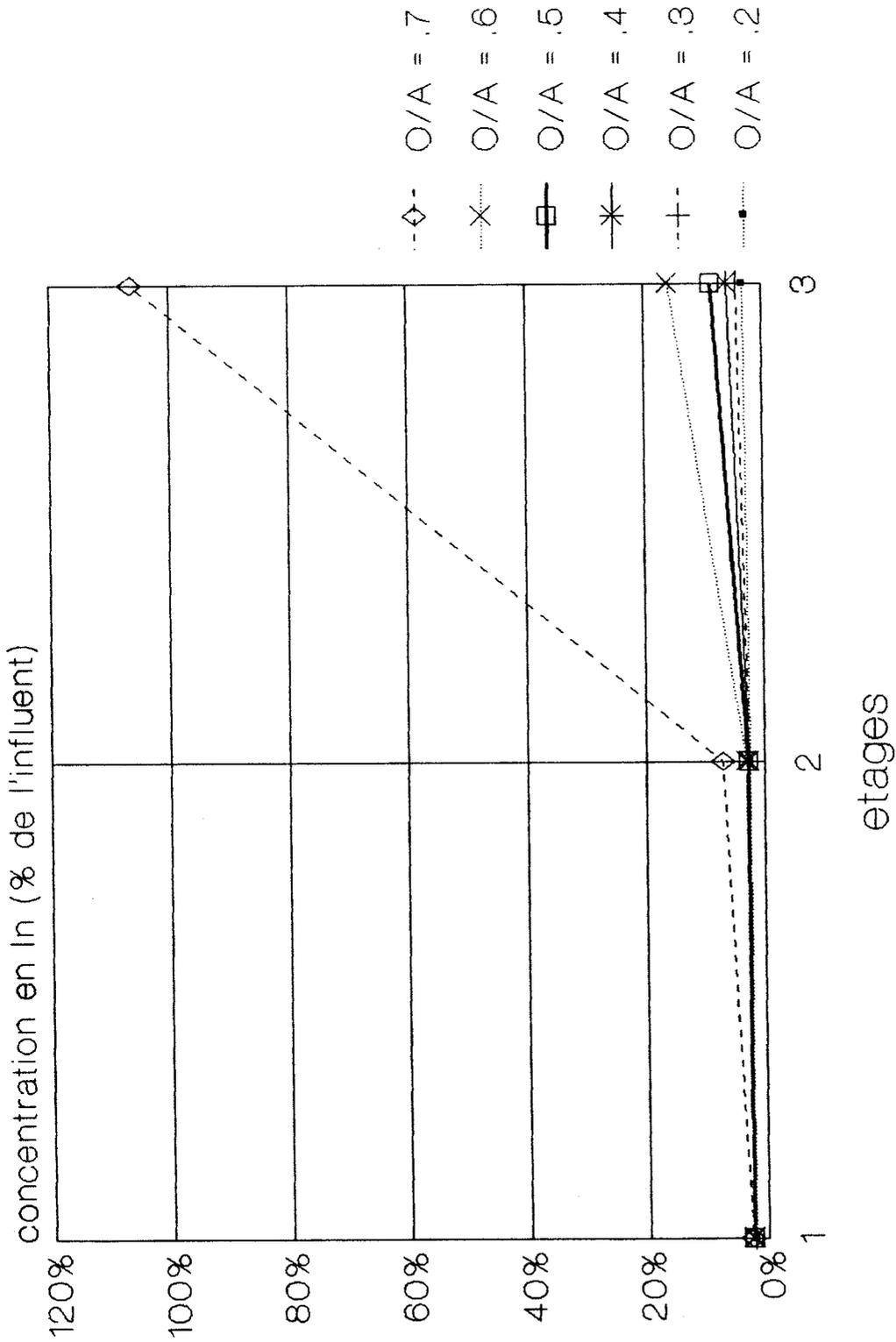
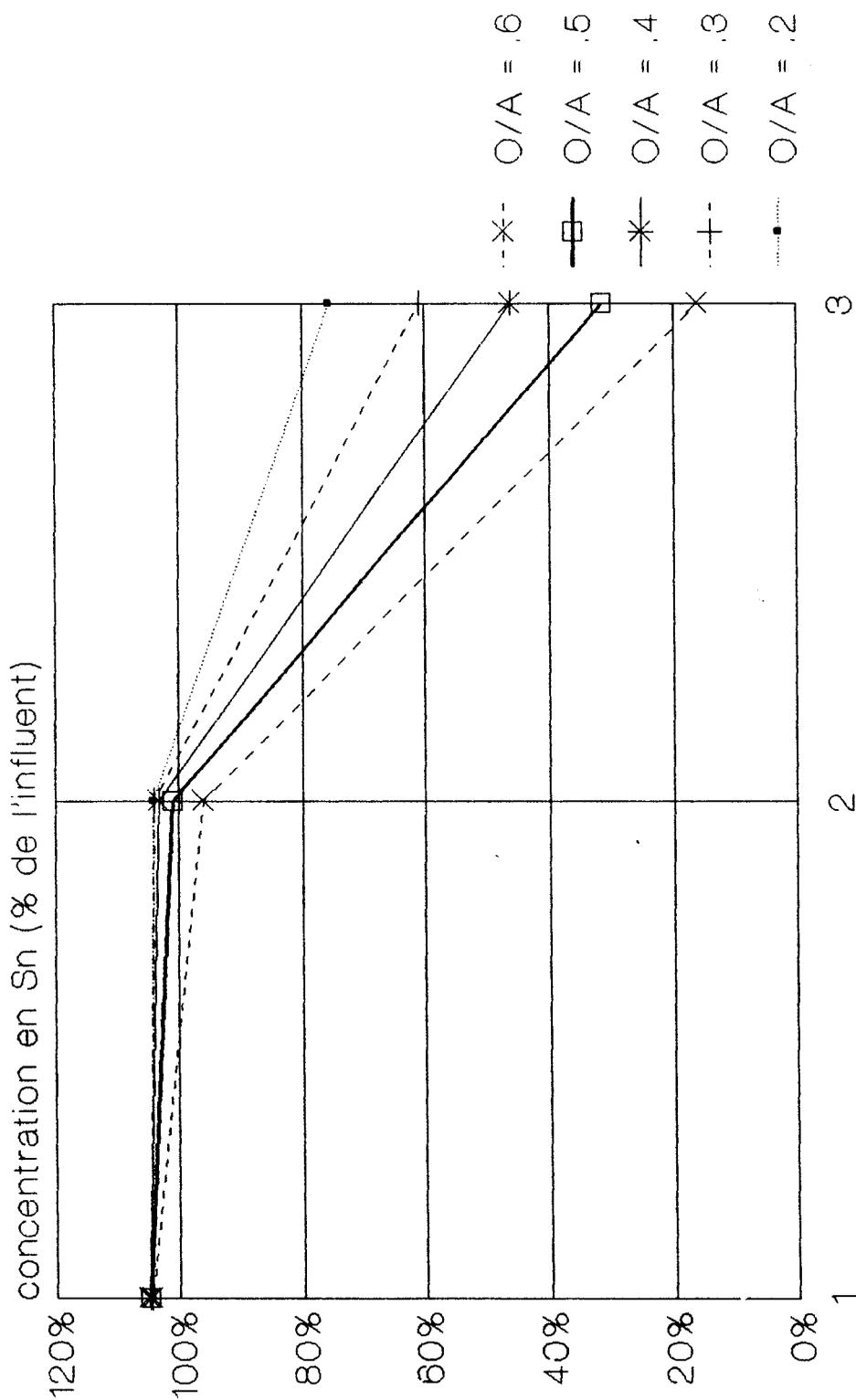


Figure 24 : Profil des concentrations à la sortie de chaque étage dans une batterie d'extractions à 3 étages



In phase organique

Figure 25 : Profil des concentrations à la sortie de chaque étage dans une batterie d'extracteurs à 3 étages



etages

Sn phase aqueuse

Figure 26 : Profil des concentrations à la sortie de chaque étage dans une batterie d'extracteurs à 3 étages

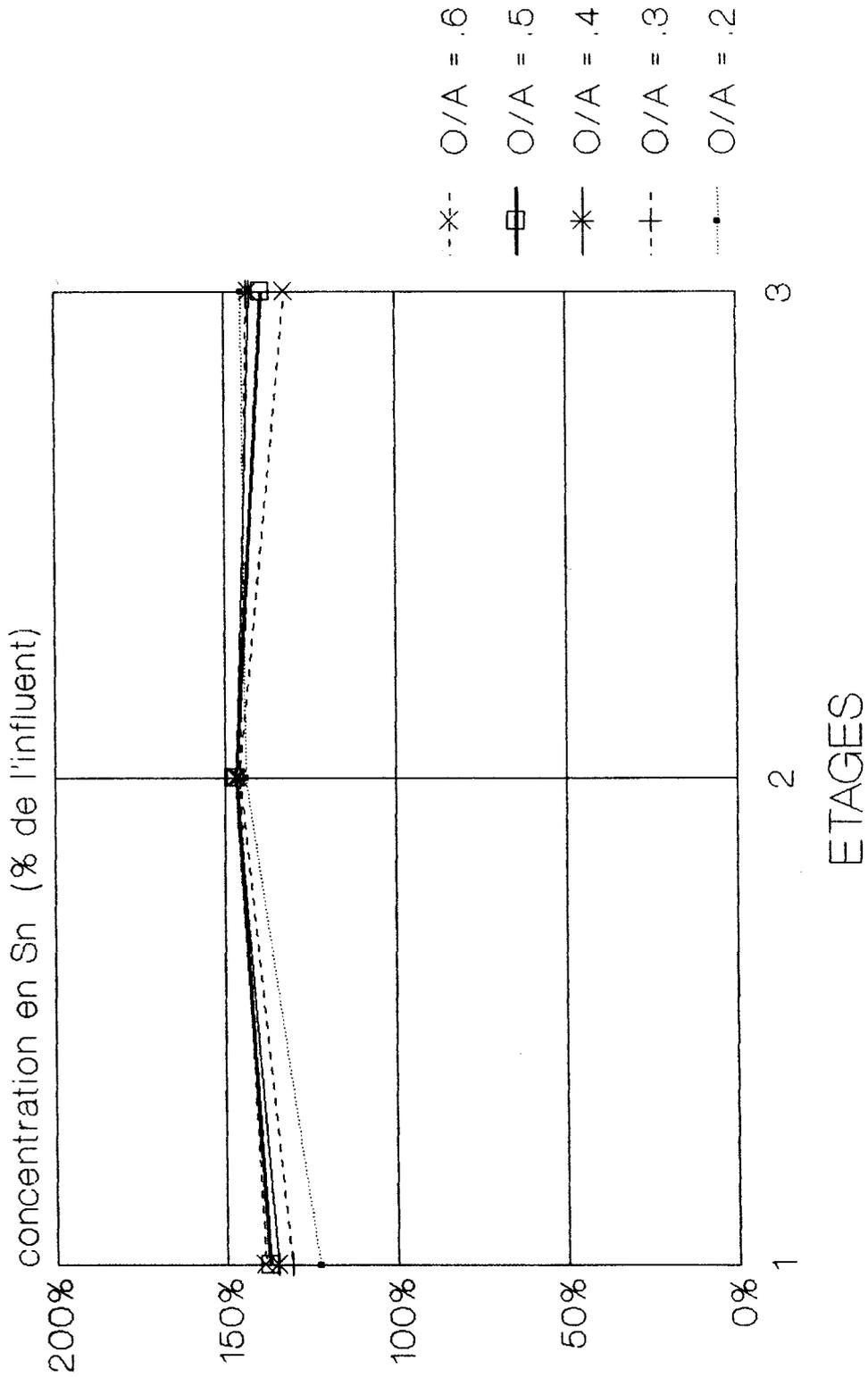


Figure 27 : Profil des concentrations à la sortie de chaque étage dans une batterie d'extracteurs de 3 étages

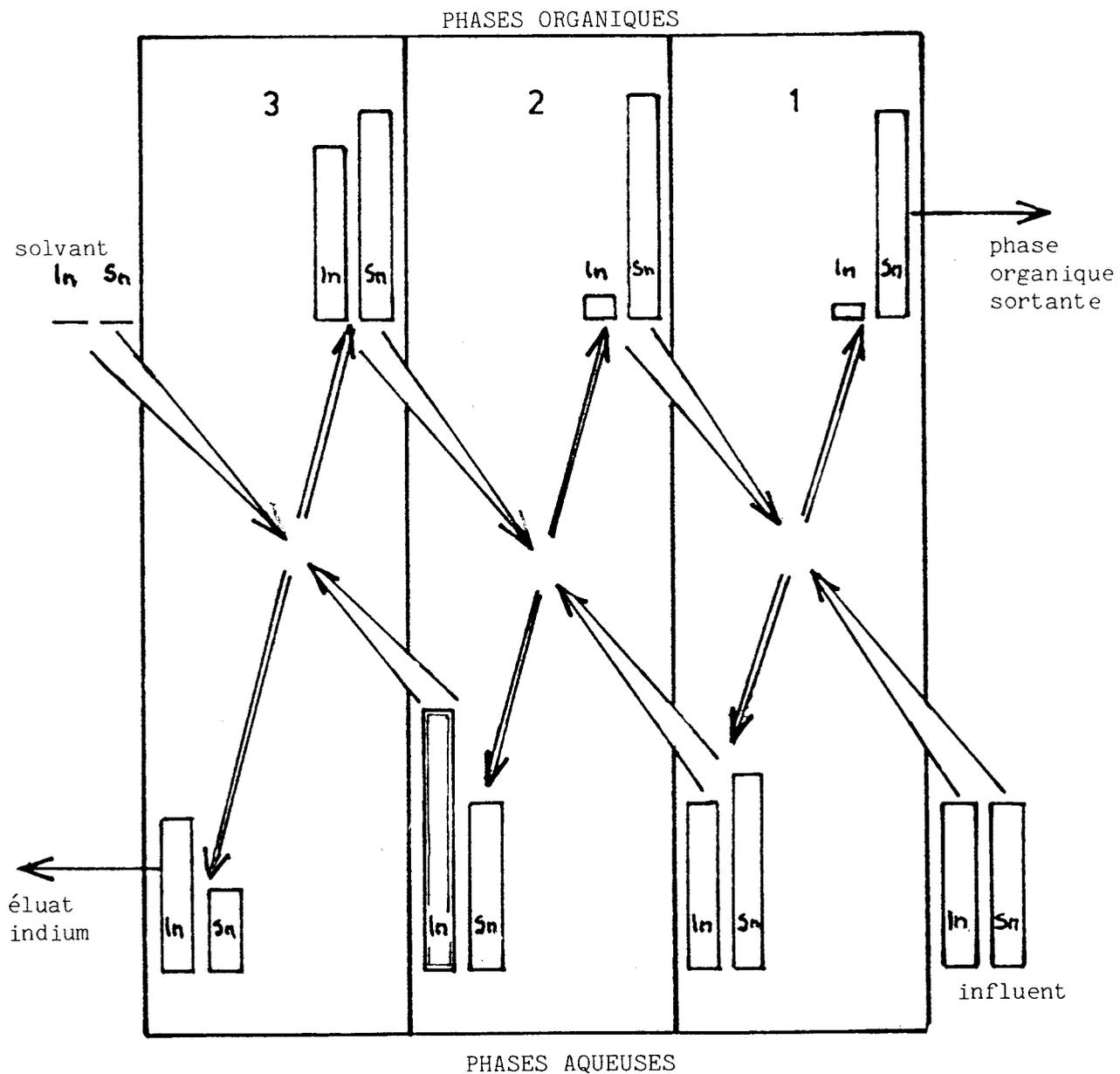


Figure 28 : Flow-sheet schématique d'une batterie de 3 extracteurs, montrant les teneurs en In et Sn aux entrées et à la sortie de chaque étage.

CONCLUSION RESUME

L'étude de l'extraction de l'indium, de l'étain (IV), de l'antimoine (V), par le tributylphosphate (40 % dans le Solvesso), en milieu chlorure (HCl ou HCl + Ca Cl₂) a conduit à l'établissement d'un modèle qui comporte les paramètres caractérisant le mécanisme de l'extraction. La finalité du travail était l'utilisation du modèle ainsi obtenu pour optimiser la séparation industrielle de ces métaux.

A la différence de nombreux travaux entrepris dans le domaine de l'extraction, ces paramètres correspondent aux phénomènes réellement impliqués.

Il s'agit en effet :

- d'une part :

des constantes d'équilibre des entités présentes dans les phases aqueuse et organique,

- d'autre part :

des coefficients d'interaction physique entre ions de signe opposé ou entre ions et molécules neutres, et c'est le traitement de mesures expérimentales - en général les isothermes de partage - par des programmes mis au point au laboratoire d'hydrométallurgie par P. A. NOIROT qui a permis de déterminer les valeurs inconnues.

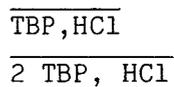
Le modèle retenu est constitué :

1°) des chloro-complexes des métaux en phase aqueuse ainsi que les complexes hydroxyles, dans le cas de Sn. En l'occurrence, ont été retenus :

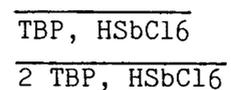
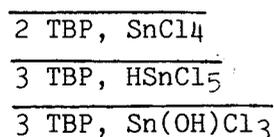
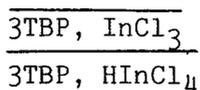
InCl ₂ ⁺	SnCl ³⁺	SbCl ₅
InCl ₂ ⁺	SnCl ₂ ²⁺	(Faute de donnée
InCl ₃ ⁰	SnCl ₃ ⁺	fiable sur les
InCl ₄	SnCl ₄ ⁰	autres complexes)
	Sn(OH) ³⁺	
	Sn(OH) ₂ ²⁺	

Les constantes d'équilibre correspondantes sont généralement tirées de la littérature. Malheureusement, les valeurs disponibles sont très disparates, ce qui traduit une fiabilité douteuse. Le risque est d'altérer la qualité du modèle ou tout au moins de le conditionner aux valeurs retenues. Il existe en effet, une corrélation importante entre complexes aqueux et espèces extraites ; c'est d'ailleurs pour cela que certaines espèces ont pu être affectées de constantes différentes sans nuire à la qualité de l'interprétation des mesures expérimentales.

2°) des complexes traduisant l'extraction de l'acide chlorydrique, à savoir :



3°) des espèces métalliques extraites :



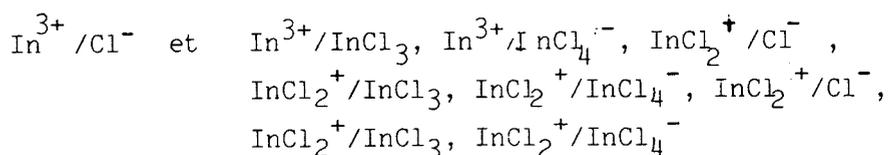
Précisons que les espèces mentionnées ont été détectées par le calcul, c'est-à-dire que leur introduction a conduit à une meilleure interprétation des mesures expérimentales. En conséquence, les espèces mineures, donc en faible proportions, ne sont détectables que sur la base de mesures très précises et lorsque cette interprétation est suffisamment bonne. Mais il pourrait aussi arriver que les complexes retenus soient pris pour d'autres : cela se produit lorsque des espèces, dans un domaine donné, ont la même incidence sur la grandeur calculée. Ce problème est évité en explorant systématiquement toutes variables opératoires.

4°) Les coefficients d'interaction physique utilisés pour le calcul des coefficients d'activité des ions de la phase aqueuse. Seules sont prises en considération les interactions entre ions de charge opposée et entre ions et molécules neutres.

Ainsi, les coefficients de base correspondent aux paires suivantes :

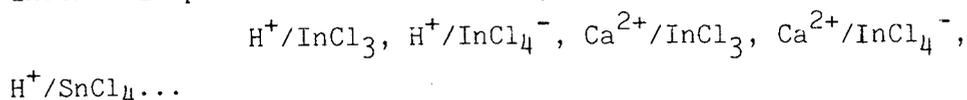


auxquels il faut ajouter les couples faisant intervenir les complexes. Dans ce cas, et pour simplifier, il a été postulé que les interactions étaient les mêmes pour les complexes et pour les ions issus de leur dissociation. Ainsi, à titre d'exemple, la même valeur est introduite pour :



On opère de même pour Sn^{4+} et Sb^{5+} .

Il faut aussi considérer les interactions faisant intervenir plus de 2 constituants, à savoir :



Pour ces interactions pseudo-ternaires, il a été convenu de n'introduire qu'une seule valeur.

En général, ce sont des valeurs issues de la littérature qui ont été utilisées. A défaut, des valeurs plausibles ont été estimées par utilisation du programme d'affinement.

Il est important de parler de la reliabilité associée à ce modèle. La reliabilité, que l'on peut encore appeler écart-type relatif, évolue la qualité d'un modèle. Elle chiffre, en effet, la bonne correspondance entre mesure expérimentale et valeur restituée par le modèle. Elle peut atteindre, dans le meilleur cas, l'incertitude expérimentale affectant les mesures soumises au traitement informatique. Il va sans dire que des mesures trop imprécises conduiront à des modèles peu fiables ou même erronés.

Les prédictions et les extrapolations ultérieures seront donc d'autant plus **fiables** que la reliabilité de départ est bonne. En conséquence, pour le calcul d'une installation, qui revient à simuler des points à l'équilibre dans une cascade d'extraction, la qualité d'une prédiction est étroitement liée à cette grandeur.

Ainsi, les reliabilités suivantes ont été obtenues:

- 2,2 % pour l'extraction de In seul (26 mesures)
- 4,6 % pour l'extraction de Sn seul (23 mesures)
- 2,6 % pour l'indium dans les binaires (sauf très basses teneurs)
- 3,8 % pour l'étain dans les binaires
- 9,6 % pour l'extraction de Sb (19 mesures).

Les valeurs pour In et Sn sont tout-à-fait acceptables et laissent augurer de bonnes prévisions. Par contre, la reliabilité est médiocre pour l'antimoine. La raison en est l'instabilité des phases extraites qui évoluent plus ou moins rapidement dans le temps : les mesures étaient donc très dispersées et ne correspondaient pas nécessairement aux valeurs à l'équilibre. En outre, le modèle pour Sb a été établi à partir de milieux riches en HCl ou en $\text{HCl} + \text{Ca Cl}_2$, il n'est donc pas question de l'utiliser en dehors de ces conditions de détermination et seule l'étape d'extraction pourra être envisagée.

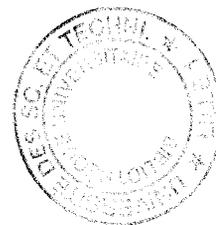
La stoechiométrie des espèces extraites est également intéressante car elle permet de se faire une idée du pouvoir solvant, c'est-à-dire de la capacité, du système extractant. Ainsi, dans le cas de Sn, on peut espérer atteindre le rapport $\text{TBP/Sn} = 2$. Ce renseignement est important lorsque l'on envisage de travailler à saturation de l'extractant.

L'acide chlorhydrique apparaît dans de nombreuses espèces extraites, associé ou non aux métaux. La coextraction de l'acide est donc inévitable. Elle va également intervenir lors de la réextraction et limiter la sélectivité. Il faut cependant se souvenir que les métaux sont hydrolysables et que l'on ne peut aller en deçà d'une certaine concentration en HCl. Une étude de l'hydrolyse de Sn^{4+} a d'ailleurs été conduite pour préciser ces conditions.

Le modèle se prête à différentes applications dans une installation industrielle. Par le truchement du programme INSTALLEX, on peut réaliser des simulations pures et simples d'une installation et étudier le comportement des divers constituants. Mais au moyen de simulations successives, en faisant systématiquement varier un ou deux paramètres, on identifie lesquelles de leurs valeurs conduisent à la meilleure utilisation de l'installation. Par utilisation de programmes de calculs de concentrations à l'équilibre, on peut tracer les courbes d'extraction d'éléments en fonction de la quantité d'un autre élément. En plaçant ces courbes d'extraction sur un même graphique, on peut déterminer les éléments bien extraits et les autres, ce qui permet de déterminer les conditions pour lesquelles on obtient une bonne sélectivité de certains éléments par rapport à d'autres.

La finalité de ce travail était l'évaluation et donc l'optimisation des installations d'extraction en vue de la séparation In/Sn, Sb... Pour cela, le modèle a été utilisé dans un programme, INSTALLEX, qui calcule les profils de concentrations dans une installation d'extractions, supposée à l'équilibre. Il est aussi possible d'évaluer toute configuration. Certains profils réels de concentrations étaient disponibles. Ils ont permis de valider notre démarche et la qualité du modèle puisque ces valeurs ont été raisonnablement restituées par le calcul. D'autres évaluations, dont certaines prometteuses, ont été effectuées. Mais pour des raisons évidentes elles n'ont pas été divulguées ici. Malheureusement, pour certaines configurations le calcul a présenté de sérieux problèmes de convergence. Il serait donc important d'y remédier.

Pour terminer, signalons que le modèle présente encore des insuffisances. Ainsi, son application directe a des données relatives à une phase extractante de composition différente a conduit à une fiabilité médiocre. Une étude à concentration en TBP variable apporterait certainement une amélioration.



L'étude de l'extraction de l'indium , l'étain (IV) et l'antimoine (V) par le tri-butyl-phosphate , a conduit à l'établissement d'un modèle qui comporte les paramètres caractérisant le mécanisme de l'extraction (constantes d'équilibre des entités présentes dans les phases aqueuse et organique , coefficients d'interactions physiques impliquant les ions) . La finalité de ce travail est l'utilisation du modèle ainsi obtenu pour l'optimisation de la séparation industrielle de ces métaux .

Après un exposé du principe et du contenu du modèle , les programmes de calcul des paramètres du modèle et d'évaluation des installations sont présentés . Puis deux exemples sont traités de façon exhaustive .

Dans un second chapitre , il est procédé à l'élaboration du modèle de l'extraction de In, Sn (IV) , Sb (V) en milieu HCl ou HCl + CaCl₂ , par le tri-butyl-phosphate . Pour ce faire , les données expérimentales , issues d'essais en laboratoire , ont été , après interprétation , exploitées par les programmes informatiques .

Dans le troisième chapitre , le modèle obtenu est mis en oeuvre dans des simulations d'installations . A titre d'exemple , les conditions de meilleure sélectivité ont été dégagées et l'influence de certains paramètres opératoires sur les performances d'un secteur d'extraction ont été évaluées .

MOTS-CLES

EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

INDIUM

ETAIN

ANTIMOINE

TRI-BUTYL_PHOSPHATE

LIQUID-LIQUID-EXTRACTION

INDIUM

TIN

ANTIMONY

TRI-BUTYL-PHOSPHATE