

N° d'ordre : 417

50376  
1989  
183

50376  
1989  
183

# THESE

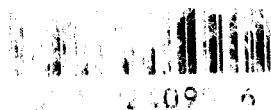
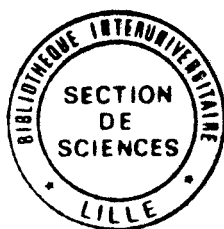
présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE  
Flandres-Artois

par  
El Mustapha SAOUD  
Ingénieur

pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR EN CHIMIE**  
Spécialité : Spectrochimie

## MODELISATION DE L'EXTRACTION DU CUIVRE ET DU COBALT EN MILIEU CHLORURE PAR LE CHLORURE DE TRI-ISO-OCTYLAMMONIUM



Soutenue le 28 Septembre 1989 devant la Commission d'examen

Membres du Jury :

J. MOLINIER  
M. BURGARD  
M. WARTEL  
C. POITRENAUD  
M. WOZNIAK

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur

A mes chers parents

A mes frères et soeurs

A toute ma famille

A tous mes amis

Témoignage de profonde affection

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Hydrométallurgie de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur WOZNIAK.

Je lui suis très reconnaissant de m'avoir accueilli dans son laboratoire. Je lui exprime ma profonde gratitude pour la constante disponibilité dont il a fait preuve à mon égard. Je suis très heureux de pouvoir témoigner ici de la grande estime que je lui porte.

Je suis très honoré de la présence de Monsieur le Professeur J. MOLINIER de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse. Je le remercie d'avoir accepté de présider ce jury et lui exprime ma reconnaissance.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur M. BURGARD, Professeur à l'Ecole Européenne des Hautes Etudes des Industries Chimiques de Strasbourg, et Monsieur M. WARTEL, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, pour avoir bien voulu examiner ce mémoire et pour l'honneur qu'ils m'ont fait en siégeant dans ce jury.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur C. POITRENAUD, Professeur à l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires CEM, d'avoir bien voulu témoigner de l'intérêt de ce travail en acceptant de faire partie de ce jury.

Que tous les membres du laboratoire sachent que j'ai été très heureux de travailler à leur côté.

Enfin, je remercie Madame Christine GEIRNAERT pour l'efficacité avec laquelle elle a assuré la réalisation pratique de ce mémoire.

## TABLE DES MATIERES

|  |    |
|--|----|
| <u>INTRODUCTION</u>  | 1  |
| <br>   |    |
| <u>CHAPITRE I : GENERALITES SUR L'EXTRACTION</u>   | 7  |
| <br>   |    |
| I. Principe  | 7  |
| II. Les différents mécanismes d'extraction   | 9  |
| 1. Extraction par solvation  | 9  |
| 2. Extraction par échange de cations   | 11 |
| 3. Extraction par chelation  | 14 |
| 4. Extraction par échange d'anions   | 16 |
| <br>   |    |
| <u>CHAPITRE II : ETUDE DES EQUILIBRES DU SYSTEME TRI-ISO-OCTYLAMINE-<br/>                  HCl et H<sub>2</sub>O</u> | 18 |
| <br>   |    |
| <u>Introduction et Généralités</u>   | 18 |
| <br>   |    |
| I. Association et dissociation de la TIOA  | 22 |
| 1. Partie expérimentale  | 22 |
| 1.1. Ensemble de mesure  | 22 |
| 1.2. Produits et solutions   | 24 |
| 2. Programme d'affinement des constantes d'équilibre   | 25 |
| 2.1. Définition du problème - Données initiales  | 26 |
| 2.2. Calcul des concentrations libres  | 29 |
| 2.3. Potentiel de l'électrode  | 30 |
| 2.4. Ajustement des paramètres par la méthode des moindres carrés  | 31 |
| 3. Résultats et discussion   | 31 |
| 3.1. Dosages de la TIOA en milieu isopropanol  | 31 |
| 3.2. Comparaison des courbes de neutralisation d'amines lourdes  | 34 |
| 3.3. Dosages biphasés  | 37 |
| <br>   |    |
| II. Extraction de l'eau et d'un excès d'acide  | 45 |
| 1. Partie expérimentale  | 46 |
| 2. Résultats et modélisations  | 46 |
| <br>   |    |
| Conclusion   | 53 |

|   |         |
|---|---------|
| <u>CHAPITRE III : EXTRACTION DU CUIVRE ET DU COBALT EN MILIEU CHLORURES<br/>AUTRE QUE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE</u> | 56      |
| <i>Introduction</i>   | 56      |
| I. Programmes GMODEX et AFFINEX   | 58      |
| 1. Les bases théoriques   | 59      |
| 1.1. Les espèces à l'équilibre  | 59      |
| 1.2. Calcul des coefficients d'activité   | 61      |
| 1.3. Equations de conservation de matière   | 62      |
| 2. Les programmes   | 63      |
| 1. Programme GMODEX   | 63      |
| 1a. Les entrées   | 65      |
| 1b. Calcul des concentrations à l'équilibre et des constantes de<br>stabilité                                   | 66      |
| 1c. Autres possibilités de sortie   | 66      |
| 2. Programme AFFINEX  | 66      |
| 1. Mise en oeuvre du programme  | 69      |
| 1A. Entrées   | 69      |
| 1B. Sorties   | 69      |
| II. Partie expérimentale  | 70      |
| III. Extraction du cobalt en milieu chlorure de nickel  | 72      |
| IV. Extraction du cuivre en milieu chlorure de lithium et chlorure de nickel                                    | 95      |
| V. Extraction du cuivre en présence du chlorure de cobalt   | 102     |
| <br><u>CHAPITRE IV : EXTRACTION DU CUIVRE ET DU COBALT EN MILIEU ACIDE<br/>CHLORHYDRIQUE</u>                    | <br>108 |
| I. Partie expérimentale   | 108     |
| II. Extraction du cobalt en présence d'acide chlorhydrique  | 108     |
| III. Extraction du cuivre en milieu acide chlorhydrique   | 115     |
| IV. Application du modèle au calcul des installations d'extraction  | 119     |

|   |     |
|---|-----|
| <i><u>RESUME ET CONCLUSION GENERALE</u></i>   | 125 |
| <i>ANNEXE : PROGRAMME D’AFFINEMENT DES CONSTANTES D’EQUILIBRE POUR<br/>DOSAGES POTENTIOMETRIQUES EN SYSTEME BIPHASE</i> | 130 |
| <i>LISTING</i>  | 130 |
| <i>BIBLIOGRAPHIE</i>  | 134 |

## **INTRODUCTION**



L'épuisement des réserves de matières premières fait que les gisements actuellement exploités sont de plus en plus pauvres en métaux tout en s'avérant de plus grande complexité. A l'inverse, la demande de métaux toujours plus purs ne fait que s'accroître.

L'utilisation des procédés pyrométallurgiques, qui font alors appel à une énergie excessive, se révèle trop coûteuse ou même inopérante. L'essor de l'hydrométallurgie, qui consiste à traiter les minerais par l'intermédiaire de solutions, est lié à ce contexte d'économie d'énergie et de matières premières. Et, parmi les opérations unitaires qu'elle utilise, l'extraction liquide-liquide connaît un développement spectaculaire. C'est en effet une technique très performante pour l'enrichissement et la purification des solutions provenant de l'attaque des matières premières.

Ce travail est donc consacré à l'extraction liquide-liquide et plus particulièrement à l'établissement d'un modèle général décrivant l'extraction des métaux ( $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ) par le chlorure de tri-iso-octylammonium ( $\text{R}_3\text{NHCl}$ ) en milieu chlorure ( $\text{LiCl}$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ).

Il est tout d'abord utile de rappeler l'intérêt de la modélisation en extraction liquide-liquide. Un modèle comporte des paramètres ajustables, qui après avoir été obtenus à partir de mesures expérimentales, peuvent être utilisés pour calculer toute donnée manquante correspondant à une situation particulière. La modélisation devient indispensable lorsque l'on s'intéresse aux systèmes contenant plusieurs métaux de propriétés voisines, car le partage d'un métal dépend alors fortement des concentrations des autres solutés. Elle permet alors l'établissement des flowsheets d'extraction par simulation tout en réduisant considérablement le travail expérimental car il n'est plus indispensable de disposer de toutes les mesures en fonction des concentrations de chacun des solutés. Ajoutons qu'avec ces systèmes multiconstituants, on

ne peut se dispenser d'un modèle car les méthodes graphiques de calcul des installations deviennent irréalisables.

Par la même occasion, comme le modèle mathématique s'appuie sur des bases fondamentales (constantes thermodynamiques, coefficients d'interaction physique) il est aussi possible d'avoir des renseignements très importants sur les mécanismes impliqués dans l'extraction.

L'extraction du cobalt et du cuivre en milieu chlorure est d'importance industrielle. Les figures A et B ci-après donnent une vue d'ensemble de deux procédés industriels de traitement des mattes de nickel dans lesquels apparaît l'extraction du cobalt par le chlorure de tri-iso-octylammonium (TIOA). Pour fixer les idées, les mattes traitées par la Société Le Nickel, au Havre [111] présentent une teneur en nickel de l'ordre de 75 % et contiennent de 1,5 à 2 % de cobalt ainsi que 2 à 4 % de fer, le reste étant constitué essentiellement par du soufre. La composition des mattes du procédé FALCONBRIDGE [10] à Kristiansand (Norvège) est assez différente : 48 % de nickel ; 1 % de cobalt ; 27 % de cuivre et 1 % de fer. Comme on le constate, le cobalt est présent en quantité non négligeable et il est important, pour l'économie du procédé de le récupérer. Malheureusement, des quantités notables de cuivre sont présentes et interfèrent lors de l'extraction. Il s'avère donc indispensable, en vue de l'obtention d'un chlorure de cobalt de pureté maximale, de rationaliser les processus d'extraction et de réextraction.

Notre travail entre dans ce contexte et vise à compléter les résultats obtenus au laboratoire par P.A. Noirot [49]. Ce travail antérieur avait avant tout été consacré à la mise au point de logiciels et n'avait pas permis d'approfondir les mécanismes d'extraction. Au terme de ce travail, un modèle simplifié pour l'extraction de métaux ( $M^{2+} = Co^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}$ ) par le chlorure de tri-iso-octylammonium ( $R_3NHCl$ ) avait été proposé. Il comprenait :

- les chlorocomplexes aqueux  $MCl_n (H_2O)_j^{2-n}$
- les espèces extraites  $(R_3NHCl)_m MCl_2$  avec  $m=1,2$  et  $3$
- les coefficients d'interaction engageant les ions de la phase aqueuse, la phase organique étant supposée idéale.

Notre objectif est tout d'abord de confirmer ce modèle qui remet en cause le mécanisme habituellement retenu, à savoir une réaction d'échange d'anions qui conduit à la formation de l'entité  $(R_3NHCl)_2 MCl_2$ . Mais, surtout, il s'agit de le généraliser afin de pouvoir l'utiliser pour toute concentration en extractant et pour tout milieu chlorure et en particulier pour des phases aqueuses contenant des concentrations élevées en acide chlorhydrique. Le rôle du diluant sera également envisagé. Pour se faire, une étude fondamentale de l'extractant  $R_3NHCl$  en absence de métaux est indispensable afin de mettre en évidence les équilibres d'association, d'hydratation et de fixation d'un excès d'acide chlorhydrique. Les résultats issus de cette étude sont ensuite pris en compte pour la modélisation de l'extraction du cuivre et du cobalt dans différents milieux. Tout d'abord en milieu  $LiCl$  et  $NiCl_2$  où  $Li^+$  et  $Ni^{2+}$  ne sont pas extraits par le chlorure de tri-iso-octylammonium. Dans un second temps, en présence d'acide chlorhydrique qui, contrairement à  $LiCl$  et  $NiCl_2$  entre en compétition avec les métaux extractibles.

Les logiciels utilisés pour la modélisation des données à l'équilibre et pour l'affinement des paramètres du modèle proviennent de travaux antérieurs. Cependant, pour l'étude de l'association de l'extractant par potentiométrie en système biphasé, un nouveau programme a du être mis au point.

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

- Mise au point du programme d'affinement destiné à l'étude des équilibres d'association et de dissociation de l'extractant, à partir des dosages potentiométriques en système biphasé, (ch. II)

- Etude de l'association et de la dissociation du chlorure de tri-iso-octylammonium, (ch.II)

- Modélisation de l'extraction de l'eau et de l'acide chlorhydrique, (ch.II)

- Modélisation de l'extraction du cobalt et du cuivre en milieu  $\text{NiCl}_2$  et  $\text{LiCl}$ , (ch.III)

- Extraction du cuivre en présence de chlorure de cobalt, (ch.III)

- Extraction du cobalt et du cuivre en présence d'acide chlorhydrique et modélisation, (ch.IV)

- Application du modèle général à l'évaluation d'installations de séparation du cobalt et du cuivre par extraction (ch.IV).

Matte de nickel

Ni 74 %

S 20 %

Fe, Co, Cu, Mn

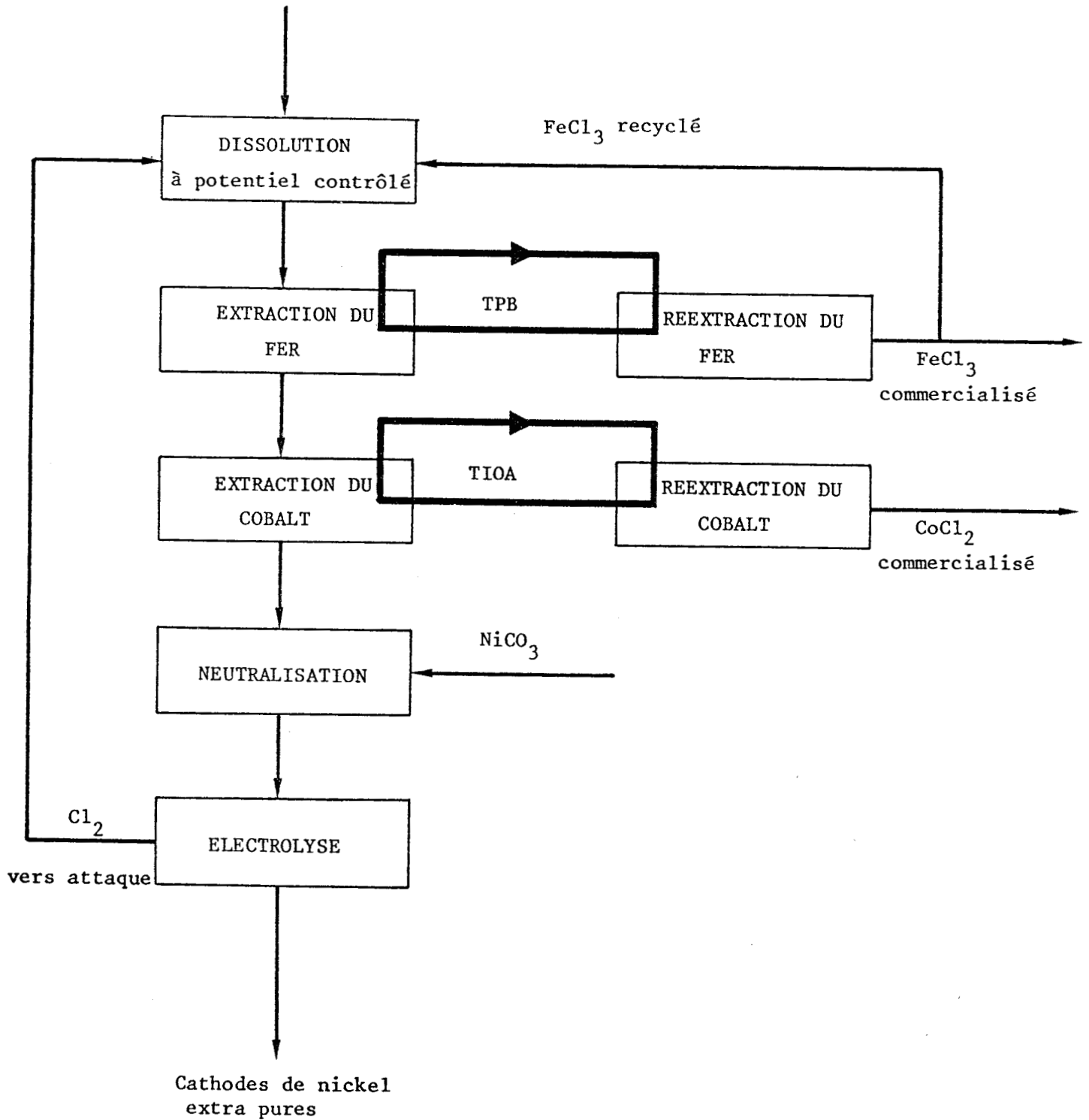


Figure A : Schéma de principe du Procédé Minmet Recherche (Société métallurgique le Nickel : SLN)

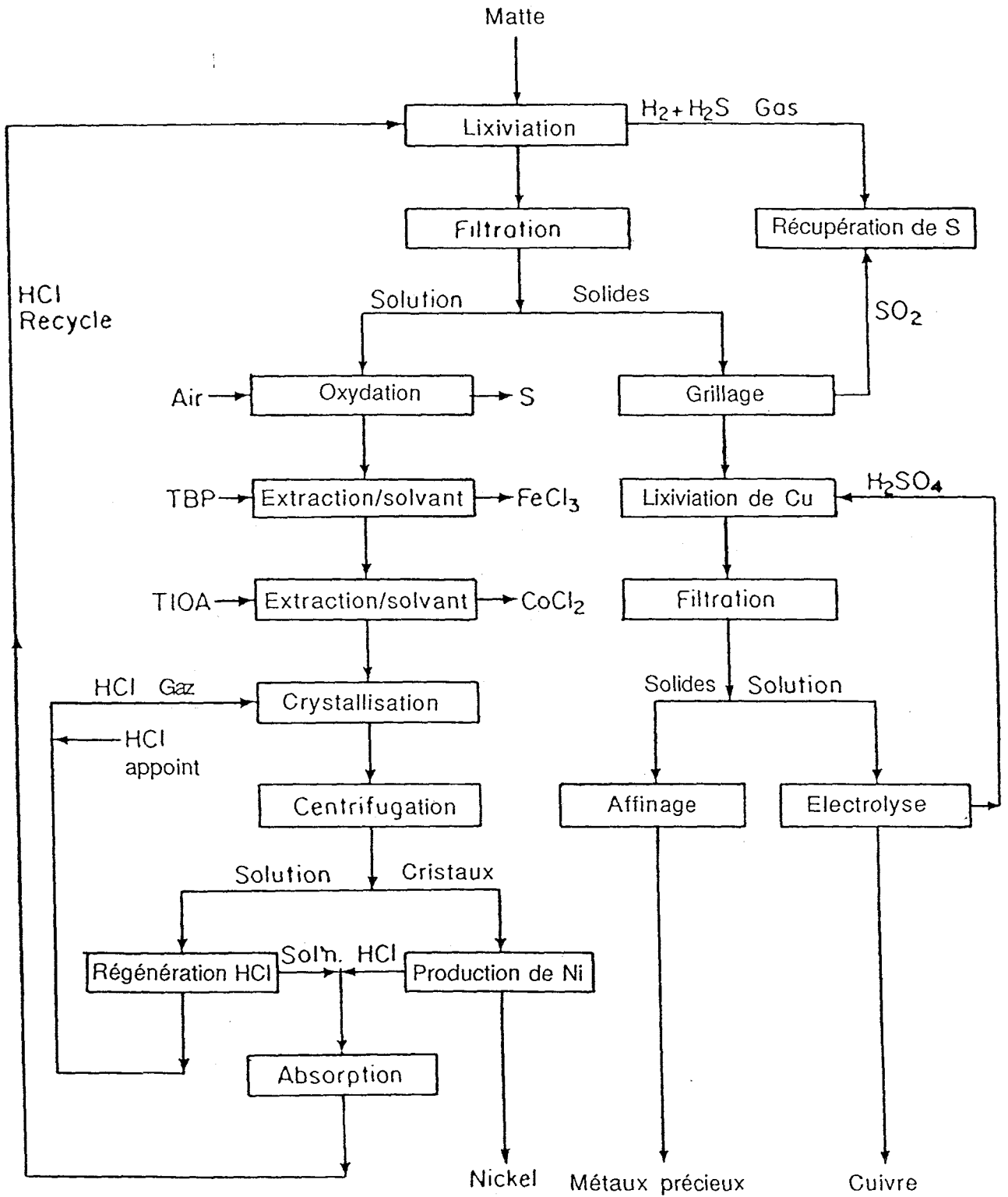


Figure B : Procédé Falconbridge

## **CHAPITRE I**

### **GENERALITES SUR L'EXTRACTION**

L'extraction liquide-liquide a été longtemps une technique puissante de séparation, limitée à des usages de laboratoire. Son application à grande échelle pour des séparations industrielles date des années 1930, quand elle a répondu aux besoins d'une méthode de récupération des hydrocarbures aromatiques à partir de fractions de kérosène au cours du raffinage du pétrole. Et depuis, elle a trouvé une application croissante dans divers domaines de l'industrie allant de la production du cuivre à la fabrication d'antibiotiques... [ 1,2,3 ].

En ce qui concerne plus particulièrement l'hydrométallurgie, l'extraction liquide-liquide est appelée à prendre un développement spectaculaire dans un contexte d'appauvrissement des matières premières mais aussi d'obtention de métaux de plus en plus purs. C'est, en effet, une méthode très efficace de traitement des solutions métalliques pour la récupération, la séparation et l'enrichissement des métaux.

## I. PRINCIPE

Le procédé de séparation des métaux par extraction liquide-liquide consiste en une mise en contact d'un sel métallique se trouvant dans une phase aqueuse avec une phase organique non miscible à l'eau. Le sel métallique, ou l'un des ions qui le constituent se redistribue entre les deux phases liquides en présence. On assiste le plus souvent à un transfert sélectif et quantitatif d'une phase à l'autre. L'équilibre est atteint lorsque le potentiel chimique de l'espèce apparue est identique dans les deux phases.

A l'équilibre, les propriétés thermodynamiques relatives au potentiel chimique du soluté, permettent de définir le coefficient de partage  $D$  par le rapport des concentrations du soluté dans chacune des 2 phases.  $D$  donne la mesure de l'affinité du soluté pour les 2 solvants :

$$(I.1) \quad D = \frac{C. \text{ org.}}{C. \text{ aq.}}$$

Pour que  $D$  reste constant, il faut que la concentration du corps dissous, soit négligeable devant celle des solvants mis en jeu.

On peut traduire graphiquement ce qui a été dit ci-dessus par une isotherme d'extraction ou " isotherme d'équilibre ", figure I-1, dont la pente à l'origine est égale à la valeur idéale du coefficient de partage  $D$  [ 4 ].



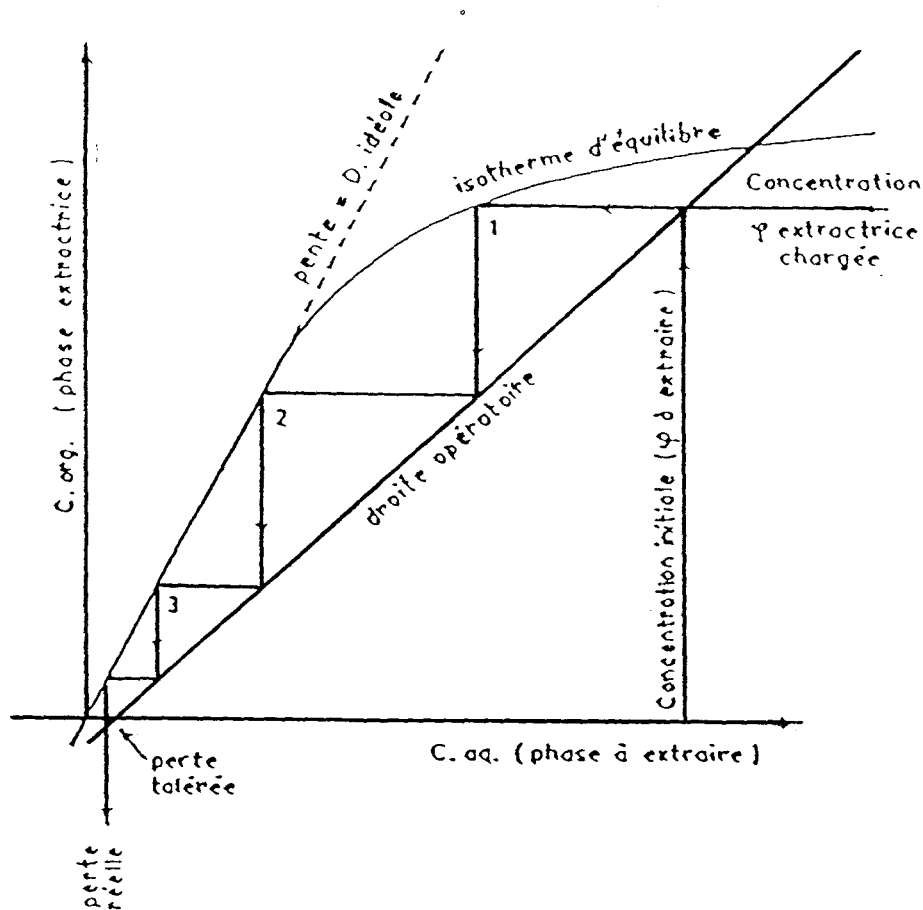


Figure I.1. : Isotherme d'équilibre

La valeur de  $D$ , dépendra de nombreux facteurs tels que : la température, la nature des phases, la présence d'autres métaux, la composition ionique de la solution, etc ... L'isotherme de partage sert de base au calcul des installations d'extraction.

En fonction du rendement d'extraction désiré, on fait le choix d'une concentration de perte admissible, dans la solution aqueuse sortant de l'unité d'extraction. A l'aide d'équations relatives au bilan matière appliquées à l'isotherme, on peut calculer le nombre d'étages théoriques nécessaires à l'obtention du rendement souhaité.

Pour une extraction à contre-courant le problème peut être résolu par la méthode graphique de McCabe-Thiele, par rectifications progressives, avec une droite opératoire de pente égale au rapport des débits des 2 phases aqueuse et organique. Malheureusement, cette méthode devient inopérante dans le cas de mélanges de métaux de propriétés assez voisines. En effet, l'isotherme de partage d'un soluté est alors perturbé par l'extraction des autres espèces. Il

faut alors avoir recours à la modélisation des isothermes afin de prendre en compte cette compétition.

## II. LES DIFFERENTS MECANISMES D'EXTRACTION

Dans un système à 2 phases, aqueuse et organique, la distribution préférentielle d'un soluté minéral en faveur de la phase organique ne peut se faire que grâce à une interaction chimique forte entre solvant organique et soluté.

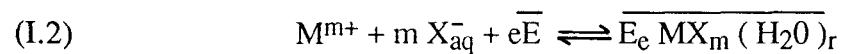
Selon la nature des interactions mises en jeu par l'extractant, Hanson [ 5 ] classe les phénomènes d'extraction en 4 catégories essentielles qui sont :

- l'extraction par solvatation
- l'extraction par échange de cations
- l'extraction par chélation
- l'extraction par échange d'anions

Etant entendu que certains extractants appartenant à l'une de ces catégories peuvent, dans des conditions chimiques particulières, fonctionner exceptionnellement selon un processus propre à une autre catégorie.

### II.1. Extraction par solvatation

La formation d'un complexe organosoluble à partir de l'extractant organique solvantant E, d'un cation hydraté  $M^{m+}$  de charge m, et d'anions  $X_{aq}^-$  de la phase aqueuse, peut être symbolisée selon la réaction :



dans laquelle les espèces organiques sont surlignées.

Il est clair que tout accroissement de concentration de l'extractant E accroîtra le rendement de l'extraction. Un même effet favorable sera obtenu par addition en phase aqueuse de quantités complémentaires d'anions  $X^-$  introduits soit sous forme d'acide, soit sous forme de sel inextractible. Ce phénomène dit de " relargage ", largement utilisé à l'échelle industrielle, est plus marqué avec les sels qu'avec les acides.

L'extraction par solvation est basée sur la puissance de solvation des complexes ou des molécules inorganiques, par l'oxygène contenu dans l'extractant organique. Une telle solvation augmente fortement la solubilité des espèces inorganiques dans la phase organique.

Dans ce type d'extraction, on rencontre essentiellement deux groupes d'extractants ; ceux dont l'oxygène est directement lié au carbone tels que : les éthers, les esters, les alcools et les cétones. Ces composés de pouvoir donneur faible, n'extraient les sels métalliques que sous forme de complexes hydratés ( $r \neq 0$  dans l'équation I.2 ), dans lesquels le rapport du complexant au sel est élevé, et souvent mal connu.

Le second groupe, est celui où l'oxygène est lié au phosphore comme dans les esters alkyles phosphates. Dans ce groupe, le caractère extractant est plus marqué, permettant ainsi d'extraire les sels métalliques sous forme de complexes totalement exempts d'eau ( $r = 0$  dans l'équation I.2 ).

L'ester organophosphorique le mieux connu et le plus utilisé, est le tri-n-butylphosphate ( TBP ). Il est utilisé industriellement pour extraire l'uranium en milieu nitrique [ 6 ] et le zinc, l'antimoine, l'étain, l'indium, le germanium et le fer ..., en milieu chlorure.

Les composés solvatants les plus usuels sont listés dans le tableau I.1.

| Extractant                             | Formule   | Fabricant               | Applications   |
|--|---|-------------------------|--|
| Tributyl phosphate<br>( TBP )          | $\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O} \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}-\text{P}=\text{O} \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O} \end{array}$ | Union carbide           | U solutions nitriques<br>U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> purification<br>Séparation de U,Pu, produits de fission<br>Séparation Zr/Hf, solutions nitriques<br>Séparation des terres rares<br>Séparation de Fe (HFeCl <sub>4</sub> ) de Ni, Co<br>( Procédé Falconbridge, Norvège )<br>Extraction Th |
| Oxyde de trioctyl-<br>phosphine (TOPO) | $\begin{array}{c} \text{nC}_8\text{H}_{17} \\ \text{nC}_8\text{H}_{17}-\text{P}=\text{O} \\ \text{nC}_8\text{H}_{17} \end{array}$                               | General Mills Inc       | Récupération de l'U contenu dans<br>H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ( avec D2EHPA )   |
| Esters d'acides<br>phosphoniques       | $\begin{array}{c} \text{R} \\ \text{RO}-\text{P}=\text{O} \\ \text{RO} \end{array}$   | Farbwerke<br>Hoechst AG | Pas d'application industrielle connue  |
| Méthyl isobutyl-<br>cétone (MIBK)      | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C}=\text{O} \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$   |                         | Séparation de Zr/Hf de mélanges<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /SCN <sup>-</sup><br>Extraction de Nb de mélanges<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HF<br>Séparation Nb/Ta  |
| Dibutylcarbitol<br>( Butex, Hexone )   | [ C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> O   |                         | Retraitement des produits de fission<br>Extraction de Au de mélanges HCl/HNO <sub>3</sub>  |

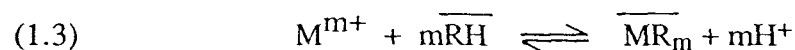
Tableau I.1 : Principaux extractants solvatants

## I.2. Extraction par échange de cations

Les extractants appartiennent à la classe des acides et échangent leur hydrogène acide par le métal, formant ainsi un sel métallique. Cependant leur efficacité d'extraction dépendra de leur

pouvoir acide [ 1]. Ainsi, les acides carboxyliques seront de moins bons agents d'extraction que les acides sulfoniques et phosphoriques.

L'extraction se produit donc par simple réaction de l'acide de la phase organique avec les cations de la phase aqueuse :



De l'expression de la constante d'équilibre

$$(1.4) \quad K_M = \frac{[\overline{MR}_m] [H^+]^m}{[M^{m+}] [\overline{RH}]^m}$$

et de celle du coefficient de distribution

$$(1.5) \quad D_M = \frac{\overline{M}_T}{M_T} = \frac{[\overline{MR}_m]}{[M^{m+}]}$$

$$(1.6) \quad \text{dérive la relation : } \log D_M = \log K_M + m \text{ pH} + m \log [\overline{RH}]$$

Cette relation simplifiée n'est valable que lorsque le métal n'est extrait que sous la forme d'une seule espèce et lorsque l'extractant est en excès. Elle montre que l'efficacité de l'extraction dépend de la constante de stabilité du complexe  $\overline{MR}_m$ , de la concentration de l'extractant, de la charge du cation métallique et du pH de la solution aqueuse. Le tracé de la figure I.2, correspondant à l'acide di-2 éthylhexyl phosphorique comme extractant, montre bien qu'un changement du pH de l'alimentation d'une installation d'extraction par solvant, permettrait une séparation.

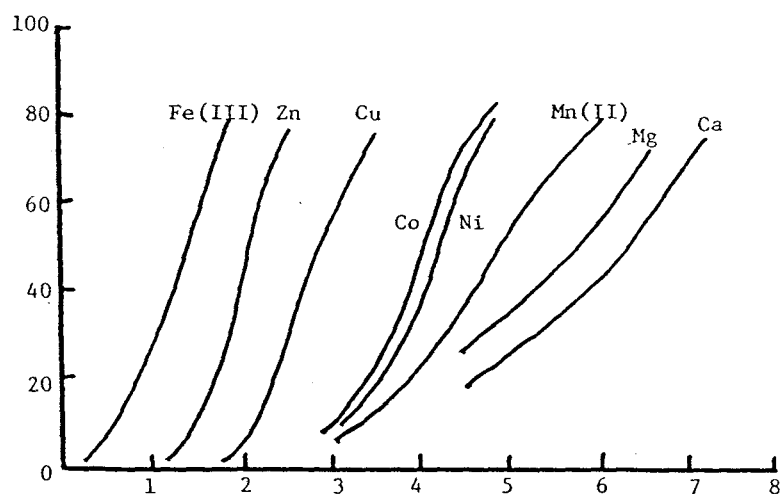


Figure I.2 : Extraction des métaux par le D2EHPA, en milieu sulfate, en fonction du pH.

Le facteur de séparation  $\alpha = D_M/D_N$  entre 2 cations métalliques  $M^{m+}$  et  $N^{n+}$  satisfait à la relation :

$$(I.7) \quad \log \alpha = \log \frac{K_M}{K_N} + (m-n) \text{pH} + (m-n) \log (\overline{RH})$$

qui montre que le facteur de séparation des métaux de même valence n'est influencé ni par les variations du pH, ni par celles de la molarité de l'extractant. Il dépend essentiellement de la différence de valeur des constantes  $K_i$  de formation des complexes. Par contre, plus la différence de valence entre 2 métaux est élevée, plus la sélectivité de leur séparation dépendra du pH et de la concentration du solvant extractant.

Le mécanisme d'extraction des métaux par des extractants acides, dépend souvent des propriétés du diluant utilisé, ainsi pour les acides organophosphoriques ou carboxyliques, on assiste à l'association de l'extractant en dimères ou polymères dans la phase organique. Une telle association résulte surtout de liaison hydrogène et modifie considérablement leurs propriétés extractives.

Les principaux extractants acides sont donnés dans le tableau I.2.

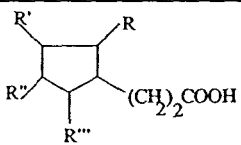
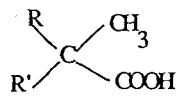
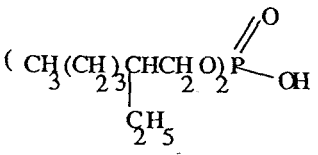
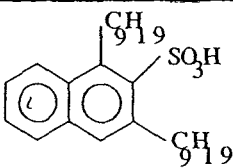
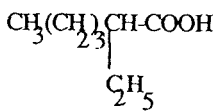
| Extractant   | Formule   | Fabricant                | Applications  |
|--|---|--------------------------|---|
| Acides naphténiques                                    |  | Shell Chemicals<br>Exxon | Séparation Cu/Ni  |
| Acides versatiques                                     |  | Shell Chemicals          | Séparation Cu/Ni<br>Extraction de Y   |
| Acide di (ethyl-2 hexyl) phosphorique (D2EHPA) (HDEHP) |  | Union carbide            | Extraction des terres rares de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>Séparation Ni/Co<br>Extraction U, lixiviation sulfurique<br>Extraction Eu<br>Extraction de VO <sup>++</sup> , lixiviation sulfurique reductrice<br>Extraction Be |
| Acide dinonyl-naphtalène sulfonique (DNNS)             |  |                          | Séparation Ni/Co  |
| Acide ethyl-2 hexanoïque (octoïque)                    |  |                          |   |

Tableau I.2 : Extractants échangeurs de cations les plus usuels

### I.3. Extraction par chélation

Dans un système d'extraction par chélation, la molécule d'extractant fonctionne à la fois comme échangeur de cations et comme solvant. Elle possède donc, d'une part, un groupe fonctionnel acide faible -OH ou -SH et, d'autre part, un atome donneur d'électrons, généralement oxygène ou azote. Tandis que l'hydrogène acide est remplacé par une charge du cation métallique à extraire, ce qui saturer ses électrovalences, ce dernier est simultanément solvato par l'atome donneur, ce qui saturer ses sites de coordination. Il se forme ainsi un cycle qui sera particulièrement stable, s'il comporte cinq ou six maillons.

Pour la neutralité électrique de l'édifice, un tel complexe doit renfermer autant de molécules de chélatant que le cation métallique comporte de charges.

Le caractère solvant de ce type d'extractant vient cependant interférer avec son caractère d'échangeur cationique. Ceci est particulièrement remarquable lorsque le nombre de coordination du métal à extraire est égal au double de sa charge. Dans ces conditions, liaisons et coordinations des partenaires se satisfont mutuellement dans leur totalité. Le chélate anhydre formé est alors particulièrement stable et organosoluble : l'extraction s'en trouve favorisée.

Il ressort du caractère acide faible de ce type d'extractant qu'une solution aqueuse fortement acide est un milieu impropre à la réalisation des extractions, mais constitue un moyen efficace de réextraction.

Les extractants les plus importants de cette classe, sont connus sous l'appellation LIX. Par exemple, l'extractant LIX 65N associé à des quantités faibles de diéthyl 5,8 hydroxydodécane 6 oxime (LIX 63) est utilisé pour l'extraction du cuivre en milieu ammoniacal ou sulfurique [ 8 ].

L'intérêt des extractants chélatants réside dans leur bonne sélectivité. Par contre, dans un certain nombre de cas, leur cinétique d'extraction trop lente ne permet pas d'aboutir à un procédé industriel.

On trouvera dans le tableau I.3 une liste des groupements chélatants les plus connus en chimie extractive.

| Extractant   | Formule                       | Fabricant                                | Applications   |
|--|-------------------------------|--|--|
| Hydroxyoximes<br>LIX 63                                |                               | General Mills                            |  |
| LIX 65 N<br>(forme anti)                               |                               | General Mills                            |  |
| <u>LIX 64 N</u>  | LIX 63 + LIX 65 N<br>(1 %)    | General Mills                            | Extraction Cu, lixiviations sulfuriques ou ammoniacales        |
| LIX 70   |                               | General Mills                            |  |
| LIX 73   | LIX 70 + LIX 65 N +<br>LIX 63 | General Mills                            |  |
| LIX 71   | LIX 70 + LIX 65 N             | General Mills                            |  |
| P 17   |                               | Acorga                                   | Proposée en remplacement de LIX 64 N                           |
| P 50   |                               | Acorga                                   | Proposée en remplacement de LIX 64 N                           |
| SME 529  |                               | Shell Chemicals                          | Proposée en remplacement de LIX 64 N                           |
| Dérivés de la<br>8-hydroxy-<br>quinoléine<br>KELEX 100 |                               | Ashland<br>Chemicals                     | Proposée comme extractant du Cu                                |
| KELEX 120  | KELEX 100 +<br>p-nonylphénol  | Ashland<br>Chemicals                     |  |
| 8 sulfonamido<br>quinoléine<br>LIX 34                  |                               | General Mills                            | Proposée pour l'extraction de Cu,<br>lixiviations acides       |
| $\beta$ -dicétones<br>LIX 54<br>HOSTAREX<br>DK 16      |                               | General Mills<br>Farbwerke<br>Hoechst AG | Proposée pour l'extraction de Cu,<br>lixiviations ammoniacales |
| polyol   |                               |  | Récupération du bore (saumures)                                |

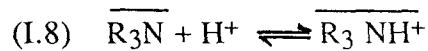
Tableau I.3 : Principaux extractants chélatants



#### I.4. Extraction par échange d'anions

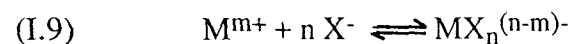
Les sels d'ammonium quaternaires de haut poids moléculaire (ainsi que ceux de phosphonium ou d'arsonium) dont les cations ammonium  $R_4N^+$  possèdent un caractère basique très marqué sont susceptibles d'échanger leurs anions avec ceux des phases aqueuses acides, neutres, ou mêmes alcalines, mises en contact.

Dans un milieu acide, l'azote des amines à haut poids moléculaire (quelle que soit leur classe) fixe un proton pour former un ion ammonium de propriétés analogues à celles des précédents.

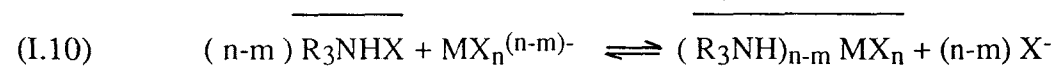


Il est clair toutefois que, dans ce second cas, le radical échangeur ne pouvant subsister en milieu alcalin, l'emploi des amines sera limité aux extractions effectuées à partir de liqueurs au moins faiblement acides.

Les amines et ammoniums quaternaires sont capables d'extraire les acides minéraux aussi bien que les métaux à partir de solution aqueuse de lixiviation. L'extraction d'un métal ne pourra intervenir que dans la mesure où sa nature et celle des espèces chimiques présentes en solution aqueuse seront favorables à son engagement dans un complexe de charge négative :



La réaction d'extraction peut alors s'écrire :



Dans le complexe organique formé, le métal M a pour nombre de coordination :  
(2 n - m).

L'équilibre I.9 montre clairement que l'addition en solution aqueuse d'un sel inextractible de l'anion complexant favorisera grandement l'extraction. D'une manière moins efficace, un effet semblable sera produit par l'augmentation du titre en acide correspondant.

Les amines quaternaires représentées par l'Aliquat 336 et l'Adogen 464 sont intéressantes, par leur capacité de réagir avec des solutions de forte alcalinité. Ainsi, les métaux

capables de former des espèces anioniques dans ces conditions, tels que les chromates, vanadates [ 9 ], molybdates et tungstates peuvent être extraits.

Plusieurs études montrent l'intérêt particulier que présentent les amines tertiaires ( linéaires ou ramifiées ), à extraire les métaux de transition sous forme anionique à partir d'acide chlorhydrique de concentration élevée. C'est ainsi que l'on sépare industriellement d'une solution de nickel, le cuivre et le cobalt en utilisant comme extractant la tri-iso-octylamine ( TIOA ) ( procédés Falconbridge [ 10 ] ).

On trouve au tableau I.4 une liste de quelques échangeurs anioniques utilisés en hydrométallurgie.

| Extractant   | Formule  | Fabricant                             | Applications   |
|--|--|---------------------------------------|--|
| Amines primaires<br>( Primène JMT )                        | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3-\text{C}-(\text{CH}_2-\text{C}-)_4\text{NH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | Rohm & Haas                           | Pas d'appl. ind. connue.<br>Proposées pour l'élimination de Fe et pour extraire des métaux de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| Amines secondaires<br>( LA-1 LA-2 )<br>( Adogen 283 )      | R <sub>2</sub> NH<br>R = C <sub>10</sub> à C <sub>12</sub>   | Rohm & Haas<br>Ashland Chemicals      | Proposées pour l'extraction des acides, U,V,W  |
| Amines tertiaires<br>( Alamine 336 )<br>( Adogen 381 )     | R <sub>3</sub> N<br>R = C <sub>8</sub> à C <sub>10</sub>   | General Mills<br>Ashland Chemicals    | Extraction U,Co,W,V, etc<br>" U,Co, etc..  |
| Ammonium quaternaires<br>( Aliquat 336 )<br>( Adogen 464 ) | (R <sub>4</sub> NCH <sub>3</sub> )Cl<br>R = C <sub>8</sub> à C <sub>10</sub>   | General Mills<br>Ashland Chemicals    | Extraction de V; utilisable pour Cr, U, W ..   |
|  | $\left( \text{R}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{S}}} \right) \text{Cl}^-$  | R = C <sub>10</sub> à C <sub>18</sub> |  |

Tableau I.4 : Principaux extractants par association ionique

## **CHAPITRE II**

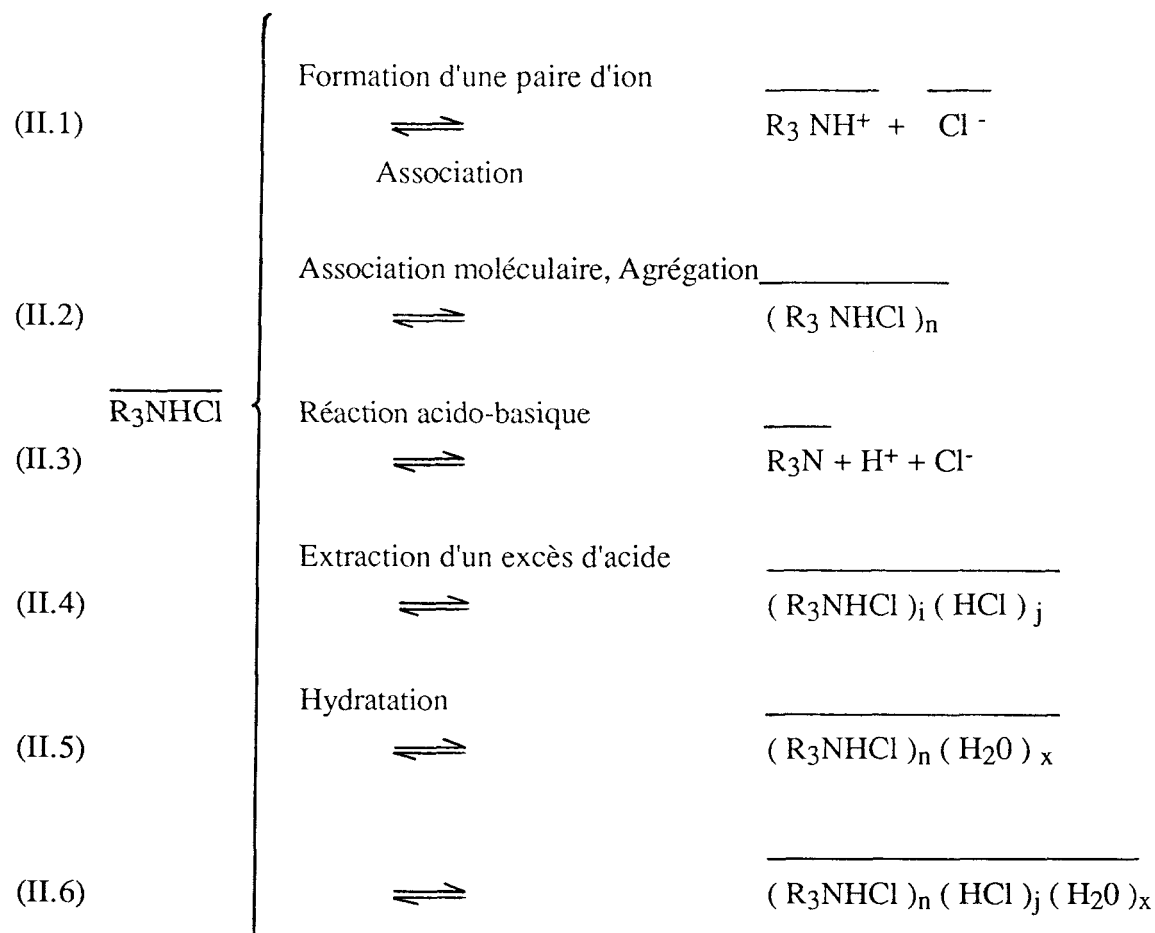
**ETUDE DES EQUILIBRES DU SYSTEME  
TRI-ISO-OCTYLAMINE-HCl et H<sub>2</sub>O**

## INTRODUCTION ET GENERALITES

L'extraction des ions métalliques par le chlorhydrate de tri-iso-octylamine :

$R_3NHCl$  avec  $R = \text{" iso " } C_8 H_{17}$  encore connu sous la dénomination TIOA,  $HCl$  dépend grandement des équilibres dans lesquels est impliqué l'extractant seul. Des informations quantitatives sur son comportement sont donc nécessaires.

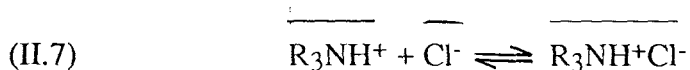
D'après la bibliographie, les équilibres à prendre en compte, dans lesquels les espèces organiques sont surlignées, sont schématisés ci-dessous :



$R_3NHCl$  est en fait un complexe ionique  $R_3NH^+Cl^-$ . Comme il s'agit d'extraire les métaux en milieu chlorure, l'anion associé est évidemment  $Cl^-$ , l'acide à envisager étant l'acide chlorhydrique.

Il est évident que ces équilibres sont avant tout fonction de la nature de l'amine, de sa concentration, et de la nature du diluant organique utilisé [ 11,12,13 ]. La formation d'une paire

d'ions ( équilibre II-1 ) est due essentiellement à des interactions électrostatiques entre 2 charges (  $R_3NH^+$  et  $Cl^-$  ) de signes opposés pour former un complexe ionique :



pour lequel la constante d'association K

$$(II.8) \quad K = \frac{\overline{[R_3NH^+Cl^-]}}{\overline{[R_3NH^+]} \overline{[Cl^-]}}$$

Bjerrum [ 14 ] a relié les différents paramètres impliqués dans la formation d'un tel complexe par :

$$(II.9) \quad K = \frac{4 \pi N e^2}{10^3 \epsilon kT} Q (b)$$

$$\text{où } b = \frac{e^2}{a \epsilon kT}$$

et a la distance entre les centres des ions de charges opposées,  $\epsilon$  la constante diélectrique du solvant. Ceci montre que l'association ionique dépend largement de  $\epsilon$ , et lui est inversement proportionnelle.

Certains auteurs [ 15, 16, 17 ] ont montré que le transfert des ions d'un milieu aqueux vers un milieu organique est d'autant meilleur que l'écart entre les valeurs des constantes diélectriques de ces deux milieux est plus petit. Les alcanes inertes et de faible constante diélectrique sont moins bons diluants que les composés aromatiques.

En pratique, pour la majorité des diluants, il a été démontré que la constante d'association ionique ( K ) dans divers diluants est très importante  $10^5$  à  $10^6$  [ 18,19 ], indiquant ainsi qu'une dissociation en paires d'ions reste négligeable [ 20 ]. D'où le faible intérêt que présentera l'équilibre II.1 pour l'étude envisagée ici.

Par contre, l'association électrostatique des molécules en dimères ou en haut polymères ( équilibre II-2 ) apparaît favorisée dans les solvants non polaires de faible constante diélectrique, et affectera énormément le taux d'extraction du métal [ 16,17,21,22,24 à 28 ].

L'équilibre II.3 traduit la réaction acido-basique de l'amine en système biphasé, puisque les ions  $H^+$  et  $Cl^-$  sont alors présents dans la phase aqueuse. La neutralisation de  $R_3N$  suivie par pHmètrie permet de caractériser cet équilibre mais également les équilibres d'association ( réaction II.2 ) puisque ceux-ci vont perturber la réaction de protonation de l'amine.

L'équilibre II.4 montre que l'acide chlorhydrique à l'instar de nombreux acides minéraux peut être extrait par les amines, dans des proportions supérieures à celles nécessaires à la salification de l'amine ( équilibre II.3 ) [ 7, 28 à 32 ]. La molécule d'acide se lie par liaison hydrogène à l'anion du sel, et la formation de paires d'ions n'entraîne donc pas des interactions purement électrostatiques [ 33 à 37 ].

L'hydratation des différentes espèces précédentes est également à prendre en considération. Roddy et Coleman [ 38 ], mettent en évidence que les amines en présence d'acides minéraux sont susceptibles de coextraire des quantités d'eau variables ( équilibres II.5 et II.6 ). Tandis que Bertocci et Rolandi [ 39 ] ont montré que dans le cas de la tri-n-octylamine ( TOA ), le rapport du nombre de moles d'eau à celui d' $HCl$  organique, est voisin de l'unité.

Plusieurs études des systèmes binaires [ 18,25,40,41 ] concernant des sels d'alkylamines de poids moléculaires différents, dilués dans des solvants variables, suggèrent d'utiliser les coefficients d'activité pour appliquer la loi d'action de masse aux résultats expérimentaux.

Certaines analyses effectuées sur la base du concept de Hildebrand des solutions régulières [ 18.42 ] montrent que la déviation à l'idéalité commence à des concentrations supérieures à 0,015 M. Ainsi, la nature de l'agrégation, la taille des polymères formés [ 24, 43 à 45 ] et l'équilibre entre les diverses espèces coextraites dans le système, ne peut être directement estimé à partir des mesures relatives aux méthodes physico-chimiques actuellement utilisées.

### Contenu du chapitre

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à la détermination des équilibres prédominants et donc à la détection des espèces majeures correspondantes lorsque l'extractant est dilué dans un solvant industriel.

Nous considérons donc que le comportement des espèces organiques, dans le domaine de concentration de l'étude, est avant tout gouverné par les lois d'action de masse. En

conséquence, les coefficients d'activités de ces espèces seront supposés constants. D'autres auteurs, devant l'insuffisance des modèles de calcul des coefficients d'activité en phase organique, avaient d'ailleurs déjà opté pour cette représentation [ 18 ]. Les constantes d'équilibre seront donc pseudo-thermodynamiques puisque seules les activités des espèces aqueuses seront prises en compte.

Il est également important d'ajouter que la tri-"iso" octylamine de départ est en fait un mélange d'isomères, isomérisation liée à la chaîne  $C_8H_{17}$ , ce qui va compliquer la détermination des constantes d'équilibre. Jusqu'à présent, les études avaient été entreprises sur des amines comportant essentiellement des chaînes alkyl linéaires, aisément purifiables.

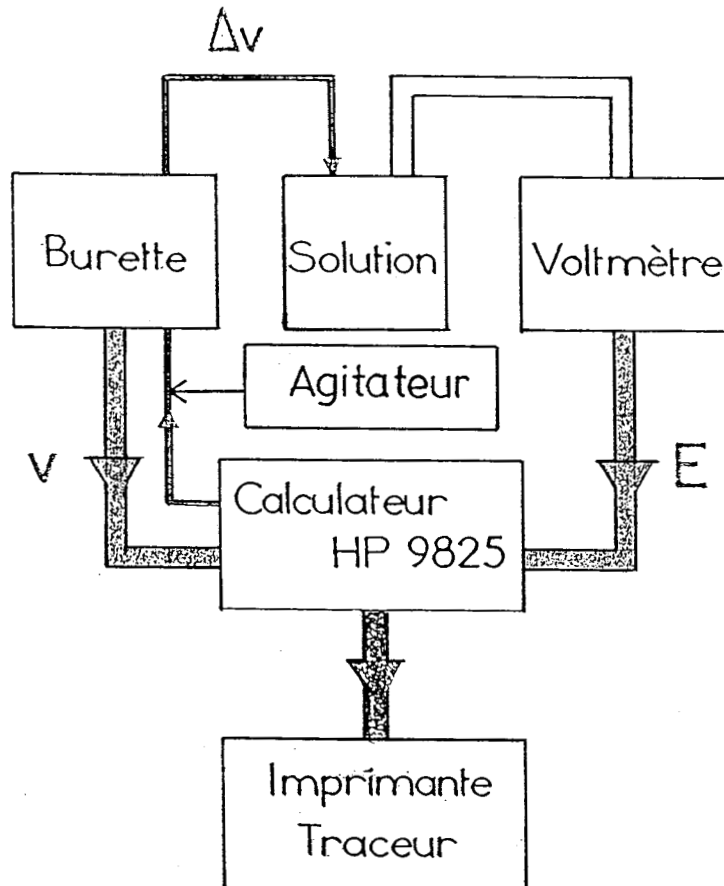
Le chapitre comporte deux parties :

1. L'étude de l'agrégation ( équilibre II.2 ) par pHmétrie appliquée à l'équilibre II.3
2. L'étude de la fixation d'un excès d'acide chlorhydrique ( équilibres II.4 et II.6 ) et de l'hydratation ( équilibres II.5 et II.6 ).

# I. ASSOCIATION ET DISSOCIATION DU CHLORURE DE TRI-ISO-OCTYLAMMONIUM

## I.1. Partie expérimentale

### I.1.1. Ensemble de mesure



Les dosages potentiométriques et la saisie des données, volume de réactif, potentiel E, sont effectués à l'aide d'un ensemble entièrement automatisé [ 46 ]( figure ci dessus ) constitué :

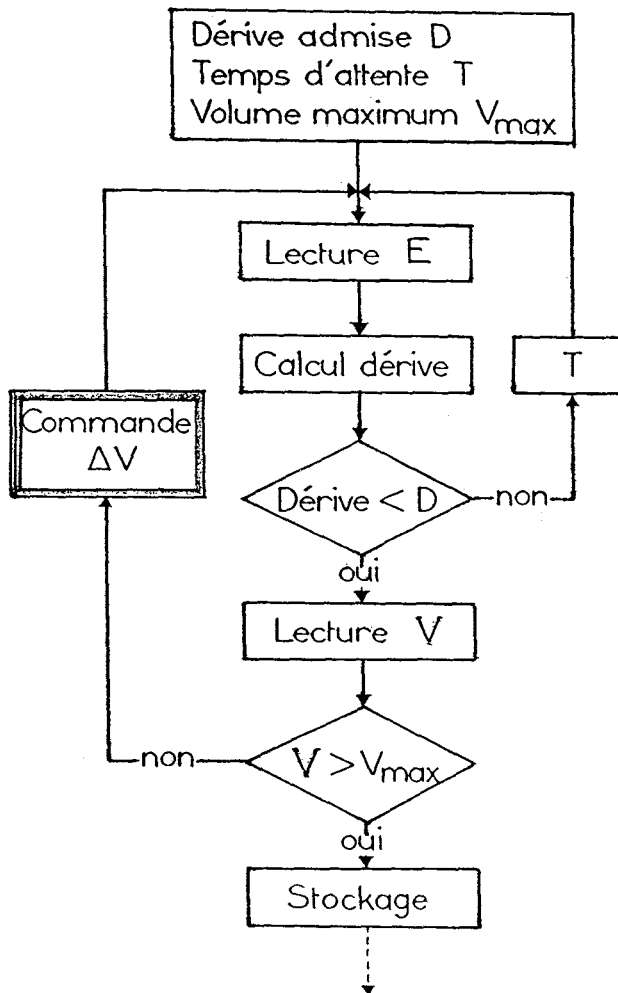
- d'un calculateur HEWLETT-PACKARD 9825
- d'un voltmètre-pHmètre RADIOMETER, PHM 64, muni d'une sortie BCD// connectée au calculateur par une interface de lecture de E
- d'une burette électronique TACUSSEL, type EBX-NUMEP, possédant une sortie BCD et une entrée de commande d'addition de réactif, reliée au calculateur par une interface entrée-sortie standard.



Afin d'améliorer la précision sur le volume délivré, une seringue micrométrique GILMONT a été adaptée sur la burette électronique ( capacité 2,5 ml, résolution  $10^{-4} \text{ cm}^3$  ).

Lorsque les neutralisations sont très longues ( cas des systèmes biphasés ) ou lorsque la solution à titrer et le titrant sont constitués de milieux très différents, il faut éviter la diffusion du réactif entre la pointe de la seringue et la solution. Pour cela, l'agitation a été couplée à la commande d'addition de réactif. Lors de l'ajout, l'agitation est interrompue et la solution vient en contact avec la pointe de la seringue qui a été préalablement correctement positionnée. Ensuite, l'agitation est reprise et le tourbillon central qui se forme éloigne la solution de l'extrémité de la seringue.

L'organigramme décrit ci-dessous montre les différentes étapes suivies lors d'un dosage potentiométrique ( ou pHmétrique ).



La première étape est le choix et l'introduction des paramètres opératoires à savoir : le volume maximum à ajouter  $V_m$ , le temps d'attente  $T$  avant lecture du potentiel ( ou pH ), et la dérive maximale admise  $D_m$  en  $mV.min^{-1}$  ( ou unités  $pH.min^{-1}$  ). La deuxième étape est le titrage automatisé. Pour tout point expérimental, l'ordinateur lit le potentiel ( en fait c'est une valeur moyenne d'un certain nombre de lectures ). Cette valeur  $E_i$  est comparée à 2 valeurs précédentes,  $E_{i-1}$  et  $E_{i-2}$ , pour évaluer la variation du potentiel  $d_1 = (E_i - E_{i-1})/T$  et  $d_2 = (E_i - E_{i-2})/2T$ . Si  $d_1$  ou  $d_2$  est supérieur à  $D_m$ , une nouvelle valeur est mesurée après l'attente de  $T$  (environ 15 s. ). Quand le critère de stabilité recherché est atteint, le volume du réactif ajouté est lu : ce volume ainsi que la dernière valeur du potentiel retenue, constitue un " point expérimental ".

Si le volume ajouté est inférieur à  $V_m$ , l'ordinateur ordonne l'addition d'un nouveau incrément  $\Delta v$  du titrant et repart pour la lecture du potentiel du point suivant.

Quand le volume maximum est atteint, le dosage est terminé et les points expérimentaux (  $v, E$  ) sont stockés sur une bande magnétique pour un traitement ultérieur.

Les données expérimentales ainsi obtenues sont très accessibles et sont exemptes d'anomalie de lecture du potentiel ou du volume, permettant alors un traitement mathématique plus rigoureux de ces données.

Tous les dosages sont effectués dans une enceinte thermostatée à  $25^\circ C$ . La solution à doser est maintenue à  $25,00 \pm 0,05^\circ C$  dans un vase de titration TACUSSEL RM06 à l'aide d'une circulation d'eau d'un bain thermostaté.

### I.1.2. Produits chimiques et solutions

**TRI-ISO-OCTYLAMINE ( TIOA )** fournie par MINEMET RECHERCHE

Les solutions de concentrations intermédiaires sont obtenues par dilution de quantité adéquates de TIOA dans le diluant industriel.

**DILUANT INDUSTRIEL**, fourni par MINEMET RECHERCHE.

**LiCl**, Merck p.a ; solution aqueuse de LiCl 5 M comme sel de fond

**HCl**, (Prolabo) ; solutions 1 M et 0.896 M en milieu LiCl 5 M

**TRI-n-OCTYLAMINE ( nTOA )** ; Fluka

**TRIHXYLAMINE ( THA )** ; Fluka

**TRI-2 ETHYLHEXYLAMINE** ( dénommée TIOA "technique" ) ; Fluka  
**BIS (2.ETHYLHEXYL) AMINE** ( dénommée Di-"iso"-OCTYLAMINE ) ; Fluka  
**ADOGEN 381** ; SHEREX

. Dosage des amines

- pour les dosages en milieu isopropanol, une solution aqueuse d'isopropanol ( 75 % ) et de  $\text{NaClO}_4$  0,1 M est utilisée. La burette contient HCl 1 M.

- le milieu support pour les dosages biphasés est la solution aqueuse de LiCl 5 M. Le réactif étant HCl en milieu LiCl 5 M. Le rapport choisi entre les volumes de la phase aqueuse et de la phase organique est de 10.

## I.2. Programme d'affinement des constantes d'équilibre

Les programmes de traitement des données potentiométriques ( volume de réactif titrant, potentiel ou pH ) déjà mis au point antérieurement au laboratoire, à savoir :

- Muprot [ 47 ]
- Mucomp généralisé [ 48 ]

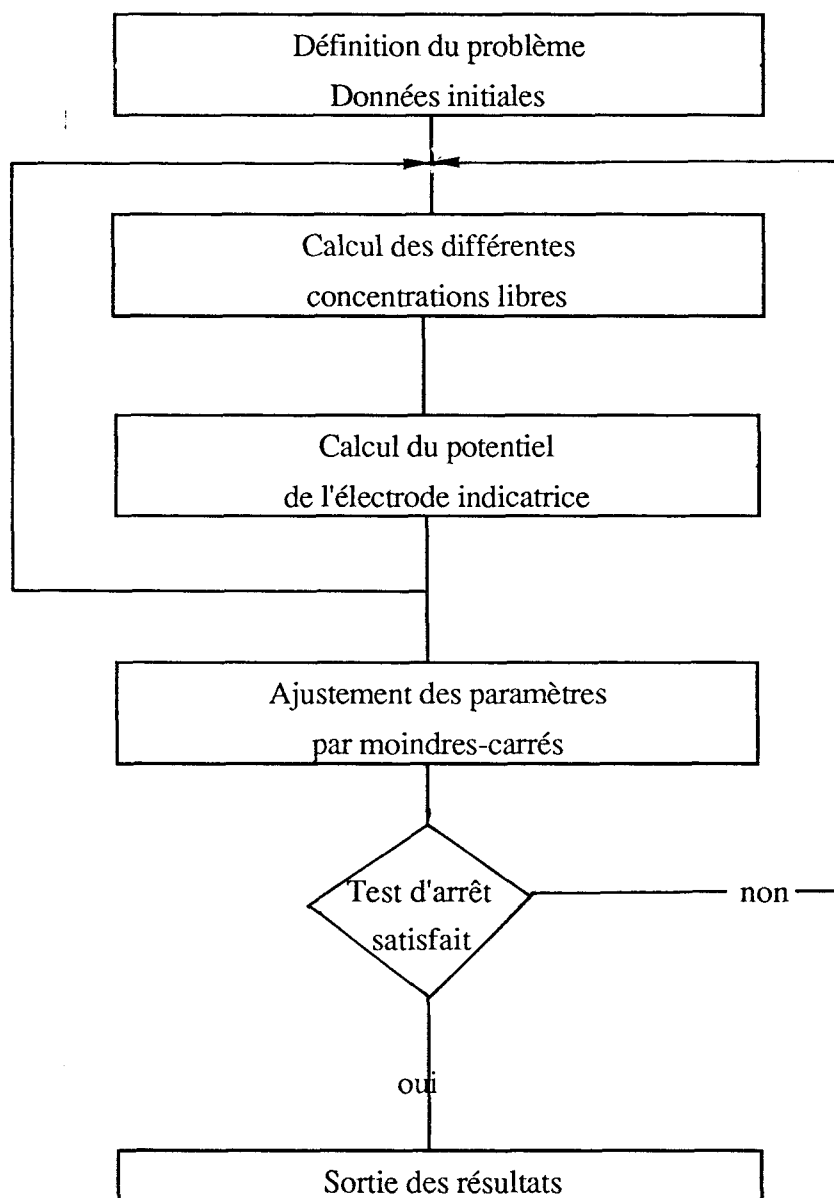
ne sont applicables qu'à des systèmes monophasés. Il a donc fallu les modifier pour pouvoir les appliquer aux systèmes comportant deux phases immiscibles.

Ces programmes sont basés sur la méthode des moindres carrés. Ils présentent l'originalité, qui a été conservée, de permettre la détermination simultanée

- des concentrations totales des constituants en présence,
- des constantes de stabilité des espèces supposées se former,
- des caractéristiques de la chaîne de mesure ( pente des électrodes, décalage à l'origine, coefficients de jonction acide et basique ).

Dans notre cas, l'utilisation du programme généralisé aux systèmes biphasés, va aboutir à la détermination des constantes de dissociation ( équilibre II.3 ) et surtout d'agrégation ( équilibre II.2 ) en considérant que la TIOA est en fait un mélange d'isomères. Comme il n'était pas question d'introduire le nombre réel d'isomères - d'ailleurs inconnu - nous avons opté de retenir le modèle le plus simple, compatible avec les données expérimentales.

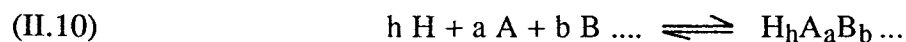
L'organigramme ci-dessous rassemble les différentes étapes du calcul que nous allons décrire sommairement dans ce qui suit :



### I.2.1. Définition du problème - Données initiales

a) On choisit des constituants privilégiés ( H,A,B... ) à partir desquels toutes les autres espèces seront définies.

b) La réaction générale de formation d'une espèce donnée, en phase aqueuse ou organique, s'écrit alors :



Chaque espèce est caractérisée par une constante d'équilibre exprimée ici dans l'échelle des concentrations :

$$\beta_{hab} = \frac{[H_h A_a B_b \dots]}{[H]^h [A]^a [B]^b \dots}$$

Par la suite tout ce qui concerne une espèce organique ( concentration libre, concentration totale, constante de formation ) sera surligné.

c) Comme données initiales, il faut également introduire :

- (i) les concentrations totales des constituants, qu'ils soient initialement présents dans le système à doser (  $H_i, A_i, B_i \dots$  ) ou bien apportés par le réactif titrant (  $H_x, A_x, B_x \dots$  )
- (ii) les volumes initiaux de la phase aqueuse (  $v_o$  ) et de la phase organique (  $\overline{v}_o$  )
- (iii) les caractéristiques de la chaîne de mesure ( décalage d'origine  $E_o$ , pente des électrodes P et potentiels de jonctions acide  $E_{ja}$  et basique  $E_{jb}$  ).

Le tableau qui suit est un exemple de données introduites, telles qu'elles doivent sortir sur imprimante. Elles correspondent au traitement d'une courbe de neutralisation de la tri-isooctylamine ( TIOA ) par HCl.

\* Dosage de TIOA par HCl 0.896 M

| H <sup>+</sup> | TIOA | Cl <sup>-</sup> | Espèces                       | Log β  | Phase |
|----------------|------|-----------------|-------------------------------|--------|-------|
| - 1            | 0    | 0               | OH <sup>-</sup>               | -14.00 | aq.   |
| 1              | 1    | 1               | <u>TIOA,HCl</u>               | 4.00   | org.  |
| 2              | 2    | 2               | <u>(TIOA,HCl)<sub>2</sub></u> | 9.00   | org.  |

Valeurs introduites

-----  
 Courbe ..... 1, 60 points, fichier 55

|                          |           |
|--------------------------|-----------|
| Volume initial aqueux    | 50        |
| Volume initial organique | 5         |
| Conc. H. ajoutée         | 8.960 E-1 |
| Conc. H. excès           | 0.000 E 0 |
| Pente électrode          | 5.916 E-2 |
| Décalage origine         | 5.100 E-1 |

|                           |                        |
|---------------------------|------------------------|
| Interférence              | 0.000 E 0              |
| TIOA Conc. initiale       | 2.000 E-1 ( 0 H liés ) |
| TIOA Conc. ajoutée        | 0.000 E 0 ( 0 H liés ) |
| Cl Conc. initiale         | 5.000 E 0 ( 0 H liés ) |
| Cl Conc. ajoutée          | 5.896 E 0 ( 0 H liés ) |
| $J_a$                     | 0.000 E 0              |
| $J_b$                     | 0.000 E 0              |
| Sigma V                   | 1.000 E 0              |
| Sigma E                   | 0.000 E 0              |
| Rejet                     | 1.000 E 3              |
| Cles affinement, courbe 1 |                        |
| 000101000                 |                        |
| Cles affinement Betas     |                        |
| 011                       |                        |

La lecture de ces données indique que le modèle testé comporte  $H^+$ , TIOA et  $Cl^-$  comme constituants. En fait, avec ces constituants est associée une information complémentaire qui n'apparaît pas lors de l'impression et qui concerne la phase d'appartenance du constituant. En l'occurrence, TIOA est défini comme constituant organique. La réaction de ces constituants avec les coefficients stoechiométriques indiqués est supposée donner les espèces  $OH^-$  ( en phase aqueuse ), TIOA,HCl ( en phase organique ) et ( TIOA,HCl )<sub>2</sub> ( en phase organique ), caractérisées par les constantes globales de formation correspondantes exprimées dans l'échelle des concentrations.

Comme le montre l'impression des valeurs introduites, il faut appeler le fichier de données expérimentales stocké auparavant sur bande magnétique ( voir I.1.1. ). " Conc. H.ajoutée " et " Conc. H.excess " se réfèrent au premier constituant, qui est  $H^+$  et qui joue toujours un rôle particulier puisque c'est sa concentration libre qui est reliée à l'indication de l'électrode de mesure. La valeur 0,896 est donc la concentration de l'acide fort ajoutée ( une valeur négative aurait traduit l'addition d'une base forte  $OH^-$  ). La concentration de  $H^+$  en excès représente la concentration totale dans le système à neutraliser, des  $H^+$  totalement dissociables. La pente des électrodes, prise ici égale à la valeur de Nernst, indique que c'est le potentiel de l'électrode qui a été mesuré ( voir I.2.3. ). Le décalage d'origine (  $E_0 = 0,51$ , équation II.15 ) permet de relier le potentiel lu à  $\log [ H^+ ]$ , il cumule les différents potentiels de la chaîne de mesure ( potentiels de membrane, d'asymétrie, de référence ). L'absence d'interférence indique qu'il n'y a pas d'ions affectant la réponse de l'électrode.

On trouve ensuite les concentrations initiales et ajoutées des constituants autres que  $H^+$ . Ainsi, le milieu support étant  $LiCl$  5 M il apparaît une concentration initiale en chlorure de 5. On peut noter que  $Li^+$  ne figure pas parmi les constituants du système, d'une part parce qu'il n'intervient pas dans les équilibres et d'autre part parce que l'équation d'électroneutralité n'est pas utilisée car elle serait redondante. La concentration ajoutée en  $Cl^-$  est de 5,896 M et provient du  $HCl$  titrant ( 0,896 M ) en milieu  $LiCl$  5 M. Associé à chaque concentration apparaît le nombre de  $H^+$  initialement liés au constituant en vu du bilan sur le nombre total de  $H^+$  dans le système.

$\Sigma V = 1$  (  $\sigma_v$  dans II.16 ) indique que l'on souhaite minimiser, lors du calcul, les écarts sur le volume de réactif.  $J_a$  et  $J_b$  apparaissent dans l'équation II.15 (  $E_{ja}$  et  $E_{jb}$  ) : ce sont respectivement les coefficients de jonction acide et basique qui permettent de prendre en compte les défauts de linéarité dans ces milieux.

" Rejet " permet d'écarter du calcul tout point pour lequel l'écart entre valeur calculée et valeur expérimentale excède " Rejet " fois l'écart-type global. En fait, une valeur de 1000 permet de garder tous les points expérimentaux.

Finalement, on trouve une succession de 0 et de 1 qui correspondent aux clés d'affinement ; le chiffre 1 indiquant qu'un paramètre est à affiner. La première série " clés affinement, courbe 1 " est à relier aux paramètres caractéristiques de la courbe 1, allant de " Conc. H.ajoutée " à " Cl Conc.ajoutée ", l'autre étant relative aux constantes de stabilité. Rappelons qu'un paramètre fixé doit être connu avec d'autant plus de précision qu'il est significatif. A l'inverse, les valeurs initiales des paramètres à affiner peuvent être des estimations très grossières ( par exemple :  $\log \beta_{111}$  et  $\log \beta_{222}$  ).

### I.2.2. Calcul des concentrations libres

Dans cette étape du calcul, les constantes de stabilité sont supposées connues et seront donc fixées. Les concentrations libres des constituants [ H ], [ A ], [ B ] ... vont être obtenues par résolution, par la méthode de Newton, des équations de bilan matière. Cette résolution, va permettre, entre autres, d'obtenir la concentration de  $H^+$  qui correspond à la mesure expérimentale [ pH ou potentiel de l'électrode de verre ( voir I.2.3. ) ].

Chaque constituant donne lieu à une équation de conservation. On pourra exprimer les quantités totales, calculées  $q_c$  pour chacun des constituants X. Par exemple pour H :

$$(II.12) \quad q_{Hc} = (v_o + v)[H] + (v_o + v) \sum_h [H_h A_a B_b \dots] + \bar{v}_o \sum_h [\overline{H_h A_a B_b \dots}]$$

Dans cette expression,  $v$  est le volume ajouté. Seuls des réactifs titrants aqueux ont été considérés, le terme correspondant aux espèces organiques ne comporte donc pas de facteur de dilution. En introduisant les constantes d'équilibre, on écrit :

$$(II.13) \quad \begin{aligned} q_{Hc} &= (v_o + v)[H] + (v_o + v) \sum_h \beta [H]^h [A]^a [B]^b + \bar{v}_o \sum_h \bar{\beta} [H]^h [A]^a [B]^b \\ q_{Ac} &= (v_o + v)[A] + (v_o + v) \sum_a \beta [H]^h [A]^a [B]^b + \bar{v}_o \sum_a \bar{\beta} [H]^h [A]^a [B]^b \\ q_{Bc} &= (v_o + v)[B] + (v_o + v) \sum_b \beta [H]^h [A]^a [B]^b + \bar{v}_o \sum_b \bar{\beta} [H]^h [A]^a [B]^b \\ &\dots\dots\dots \\ &\dots\dots\dots \end{aligned}$$

Dans ce qui précède il a été considéré, pour alléger l'écriture, que tous les constituants étaient aqueux. Dans le programme il est cependant possible de prendre en compte des constituants organiques. Si par exemple A est une entité organique,  $(v_o + v)[A]$  devient  $\bar{v}_o \overline{[A]}$  et  $[A]$  est remplacée par  $\overline{[A]}$  dans les produits de concentrations.

Notons que l'indice  $c$  dans  $q_{Xc}$  indique que  $q_{Xc}$  est calculée d'après les valeurs approchées des concentrations libres par opposition à  $q_X$  qui est une valeur connue, et qui représente la quantité totale de X introduite dans les deux phases. Pour un constituant autre que H on a :

$$(II.14) \quad q_X = v_o X_i + \bar{v}_o \overline{X_i} + v X_x$$

La solution du système d'équations non linéaires s'obtient par la méthode itérative de Newton qui ne sera pas détaillée ici [ 49 ]. Elle procède à une correction progressive d'estimations des concentrations libres, jusqu'à obtenir  $q_X = q_{Xc}$ .

### I.2.3. Potentiel de l'électrode

Le potentiel de l'électrode est calculé par la relation suivante :

$$(II.15) \quad E_c = E_o - P \text{Log} [H^+] + E_{ja} [H^+] + E_{jb} \frac{K_w}{[H^+]}$$



dans laquelle on tient compte des caractéristiques de la chaîne de mesure : le décalage d'origine  $E_0$ , la pente de l'électrode P et les coefficients de jonction acide  $E_{ja}$  et basique  $E_{jb}$ .

#### I.2.4. Ajustement des paramètres par la méthode des moindres carrés

La comparaison du potentiel, calculé à partir des paramètres connus et à affiner intervenant dans les équations (II-13), avec le potentiel expérimental va permettre de corriger les variables à affiner. Pour tout dosage potentiométrique les variables  $v$  ( volume ) et  $E$  ( potentiel ou pH ) sont susceptibles d'être entachées d'erreurs. Un affinement rigoureux consisterait à minimiser la somme des carrés des résidus sur  $v$  et  $E$ . Pour simplifier on effectue une réduction du nombre de variables et la minimisation s'effectue alors sur :

$$(II.16) \quad S = \sum \frac{(E - E_c)^2}{\sigma_E^2 + \sigma_v^2 \left( \frac{dE}{dv} \right)^2}$$

où  $\sigma_E$  et  $\sigma_v$  sont respectivement les erreurs sur le potentiel et sur le volume. Lorsque le modèle obtenu est correct  $S$  doit alors être voisin de l'unité. On peut aussi jouer sur les valeurs de  $\sigma_E$  et  $\sigma_v$  pour minimiser les résidus sur le volume (  $\sigma_E = 0$  et  $\sigma_v = 1$  ) ou sur le potentiel (  $\sigma_E = 1$  et  $\sigma_v = 0$  ).

Pour un paramètre à affiner  $\alpha$ ,  $S$  sera minimale lorsque  $\partial S / \partial \alpha = 0$ . La résolution du système d'équations résultant de la dérivation par rapport aux paramètres à affiner permet d'obtenir les corrections  $\Delta \alpha$  à apporter à ces paramètres. En effet, le système n'est pas linéaire et il faut partir d'estimations des  $\alpha$  qui seront progressivement corrigées jusqu'à obtenir la meilleure correspondance entre courbe calculée et points expérimentaux (  $S$  minimum ).

Différents jeux de paramètres peuvent ainsi être testés : le modèle plausible sera celui conduisant au meilleur  $S$ .

### I.3. Résultats et discussions

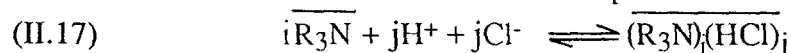
#### 1.3.1. Dosages de la TIOA en milieu isopropanol

Il faut tout d'abord rappeler que les dosages en milieu eau + isopropanol +  $\text{NaClO}_4$  ont été entrepris en raison de difficultés rencontrées dans l'exploitation des dosages en système

biphasé. Ce milieu a été choisi car l'extractant y est soluble ; de plus, sa forte constante diélectrique laisse espérer une simplification des phénomènes par atténuation des réactions d'association.

Le but de ces dosages est d'avoir une idée sur la composition de la TIOA, avec mise en évidence et caractérisation ( teneur, constantes d'équilibre ) des formes isomères ayant un comportement pHmétrique différent.

La réaction de neutralisation de l'amine peut s'écrire :



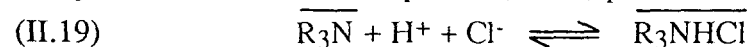
Dans un premier temps, il est utile de comparer, pour différentes concentrations en amine, les courbes  $Z = f(\text{pH})$  où  $Z$  représente le nombre moyen de  $\overline{HCl}$  liés à la TIOA :

$$(II.18) \quad Z = \frac{n^{\circ}HCl - n_{HCl}}{\nu_0 [TIOA]_T \cdot 10^{-3}}$$

où  $n^{\circ}HCl$  et  $n_{HCl}$  sont respectivement le nombre de moles de  $HCl$  introduits lors du dosage et le nombre de moles de  $HCl$  restant en phase aqueuse ( $H^+$  libre ).

On observe alors qu'en milieu isopropanol ( figure II-1 ) les courbes  $Z = f(\text{pH})$  sont quasiment confondues. Ce qui permet de conclure qu'il n'existe en solution que des espèces sous forme de monomère, donc que l'association est négligeable.  $Z$  tend vers 1 ce qui signifie que lors de la neutralisation, une seule molécule d'  $HCl$  sera fixée par molécule de TIOA

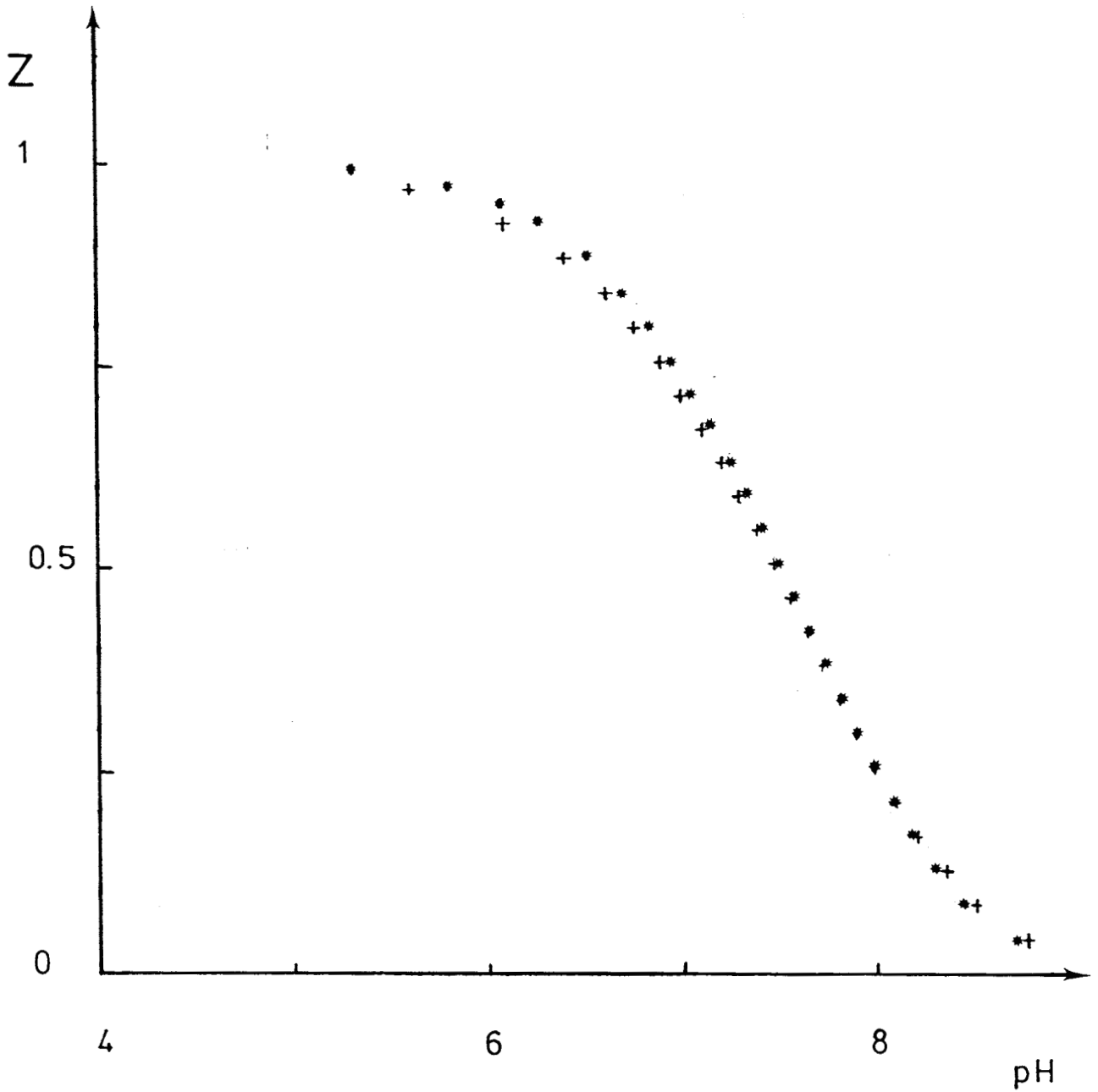
(  $i = j = 1$  ). Dans ce cas-ci l'équation ( II.17 ) pourra s'écrire :



Les courbes  $\text{pH} = f(\nu)$  ont été traitées par le programme d'affinement multiparamétrique Muprot [ 47 ] qui s'applique aux mélanges d'acides. Pour obtenir un affinement acceptable il est nécessaire de considérer que la TIOA est en fait un mélange.

En se limitant à 2 espèces en présence, on obtient les résultats suivants :

|                | Teneur | pK apparent |
|----------------|--------|-------------|
| Espèce majeure | 86,5 % | 7.57        |
| Espèce mineure | 13,5 % | 6.68        |



**Figure II.1 :** Nombre moyen de HCl liés à la TIOA (Z) en fonction du pH pour différentes concentrations en TIOA ( 25°C ; NaClO<sub>4</sub> 0.1 M ; isopropanol 75 % dans l'eau ).  
 [ TIOA ] : \* 2.74.10<sup>-2</sup> M ; + 8.76.10<sup>-3</sup> M

La figure II.3 montre le bon ajustement entre points expérimentaux et points calculés, en considérant 2 espèces présentes au lieu d'une seule ( fig. II.2 ).

### I.3.2. Comparaison des courbes de neutralisation d'amines lourdes

Afin de se faire une idée sur la nature de l'espèce mineure présente dans l'extractant utilisé, diverses amines lourdes ont été neutralisées dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment ( tableau II.1 ).

Les courbes expérimentales sont représentées sur la figure II.4. Leur traitement par le programme d'affinement Muprot aboutit aux résultats récapitulés dans le tableau ci-dessous :

| Amine  | Nombre minimal d'espèces détectées | Pour chaque espèce :<br>Teneur ( pK apparent )                         |
|--|------------------------------------|--|
| Adogen 381   | 2                                  | 84.1 % ( pK <sub>1</sub> = 7.71 )<br>15.9 % ( pK <sub>2</sub> = 7.06 ) |
| Tris (2-éthylhexyl) amine<br>dénommée "TIOA technique"           | 2                                  | 97.2 % ( pK <sub>1</sub> = 4.33 )<br>2.7 % ( pK <sub>2</sub> = 7.24 )  |
| Tri-n-octylamine<br>( n TOA )                                    | 1                                  | pK = 7.91  |
| Di-iso-octylamine (DIOA)<br>dénommée Bis (2-ethylhexyl)<br>amine | 1                                  | pK = 8.15  |
| Tri-hexylamine   | 1                                  | pK = 8.01  |

Tableau II.1 : Caractéristiques de quelques amines lourdes (25°C; NaClO<sub>4</sub> 0,1 M;  
iso-propanol à 75 % dans l'eau)

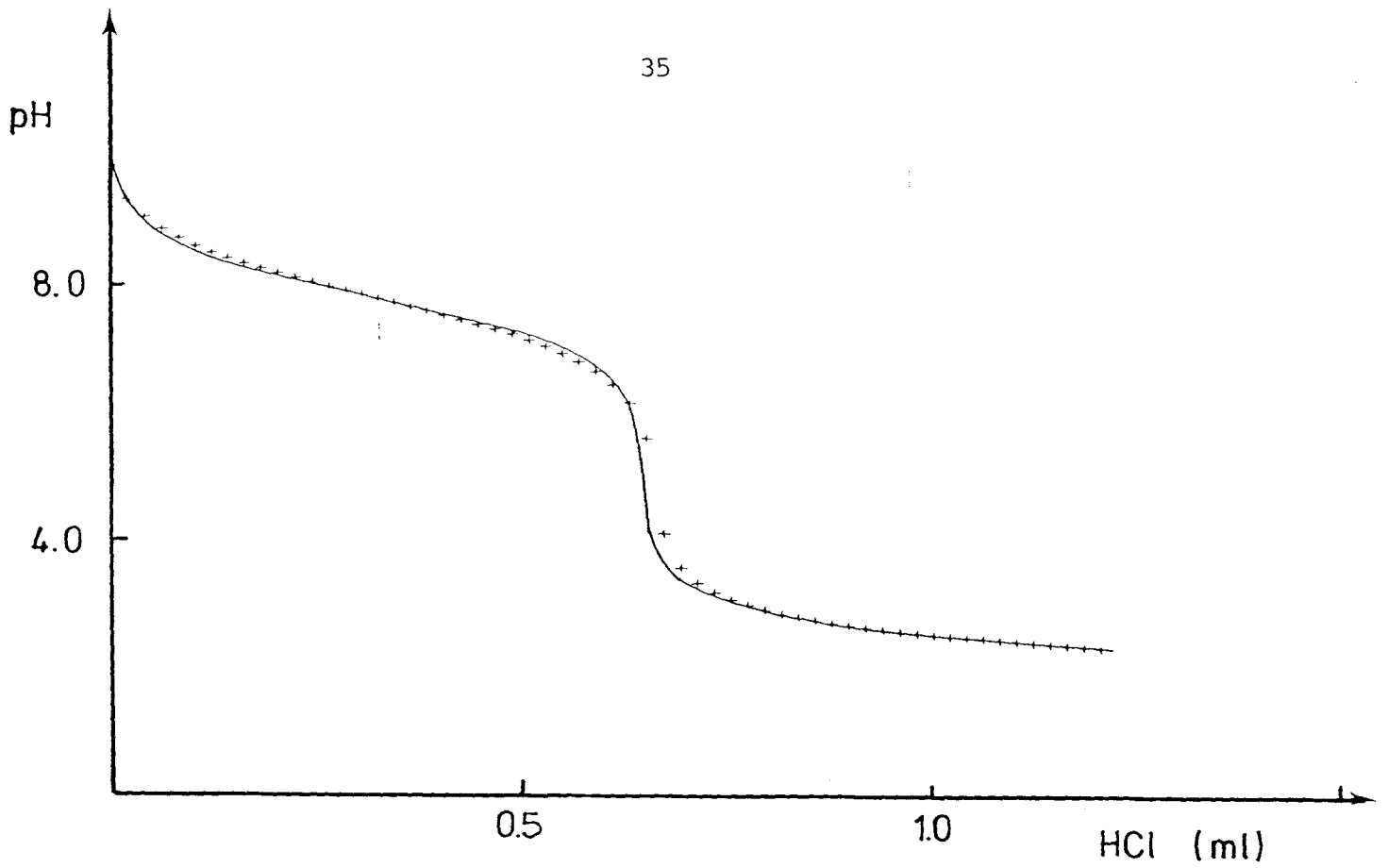


Figure II.2 : Courbe de neutralisation de la TIOA 0.117 M par HCl 1 M ( 25°C ; NaClO<sub>4</sub> 0.1 M, isopropanol 75 % dans l'eau )  
 + : points expérimentaux  
 — : courbe calculée en supposant l'existence d'une seule espèce :  $\overline{\text{TIOA,HCl}}$

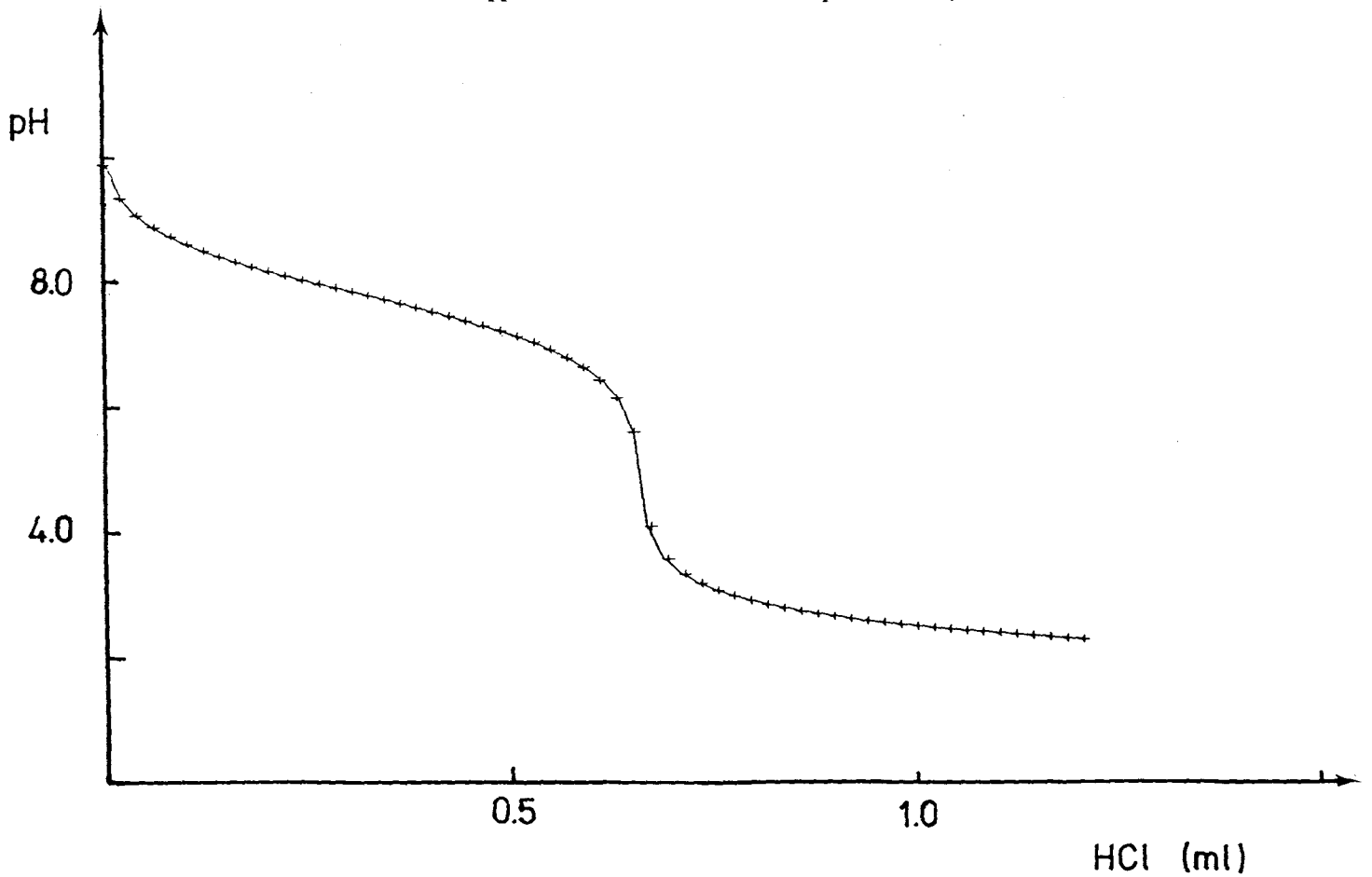
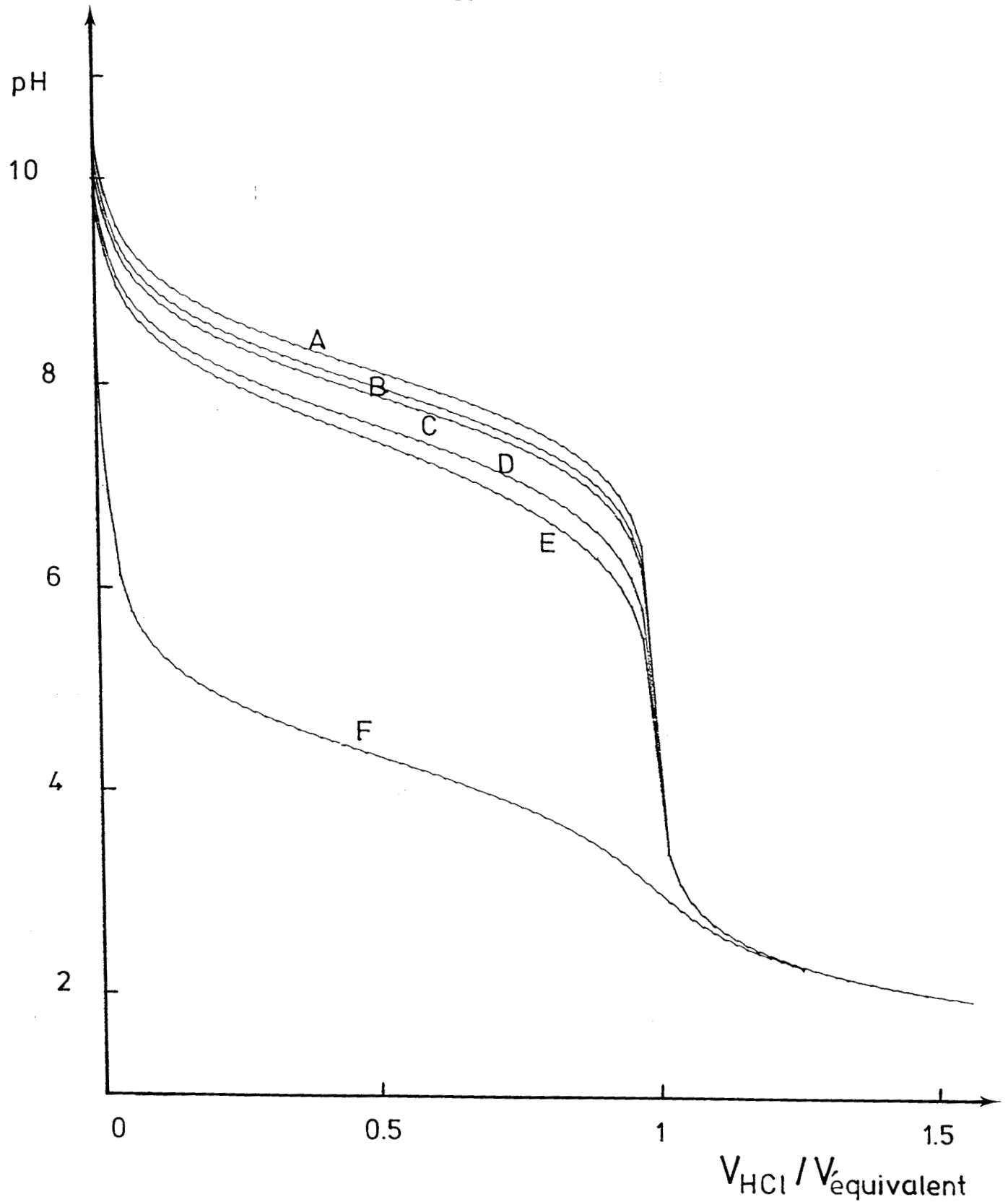


Figure II.3 : voir fig. II.2  
 — : courbe calculée en admettant l'existence de deux espèces différentes de pK respectifs :  
 pK<sub>1</sub> = 7.57 ( 86.5 % )  
 pK<sub>2</sub> = 6.68 ( 13.5 % )



**Figure II.4 :** Courbes de neutralisation d'amines lourdes par HCl 1 M  
 ( 25°C ; NaClO<sub>4</sub> 0.1 M, isopropanol 75 % dans l'eau )  
 A : Di-iso-octylamine (DIOA) ; B : Tri-hexylamine (THA) ; C : Tri-n-octylamine (nTOA) ;  
 D : Adogen 381 ; E : Tri-iso-octylamine Minemet Recherche ; F : Tris (2 ethylhexyl) amine

L'examen de ces valeurs conduit à un certain nombre de constatations :

- à chaîne carbonée équivalente ( ici pour R = 2-éthyl-hexyl ) le pK d'une amine secondaire est nettement plus élevé que celui d'une amine tertiaire [23,50], il faut donc exclure l'éventualité d'une amine secondaire comme espèce mineure dans la TIOA utilisée.

- la TIOA est assez proche de l'ADOGEN 381 qui aussi contient une espèce mineure de pK inférieur

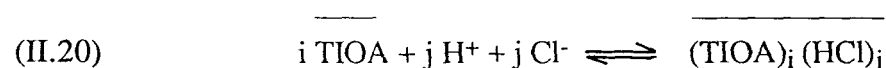
- l'espèce prédominante contenue dans la tris( 2-éthylhexyl )amine à un pK nettement inférieur à celui de la TIOA.

Il en découle que l'espèce mineure contenue dans la TIOA vu son pK qui est plus faible est certainement constituée d'isomères comportant des chaînes carbonées plus ramifiées, ramifications se situant à proximité de l'azote.

### I.3.3. Dosages biphasés

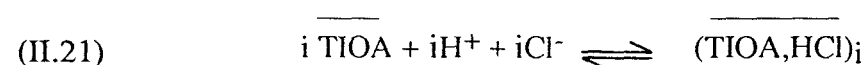
L'évolution de Z, nombre moyen de H<sup>+</sup> liés à la TIOA ( voir la définition au I.3.1. ), en fonction du pH et pour différentes concentrations initiales en amine dans la phase organique est représentée sur la figure II.5. Le fait que les tracés Z = f (pH) ne se superposent pas traduit l'existence de formes associées du chlorhydrate d'amine. On se trouve donc en présence du phénomène d'agrégation qui est un des problèmes les plus étudiés et les plus controversés [ 16,18,22,39,40,43,51 à 55 ].

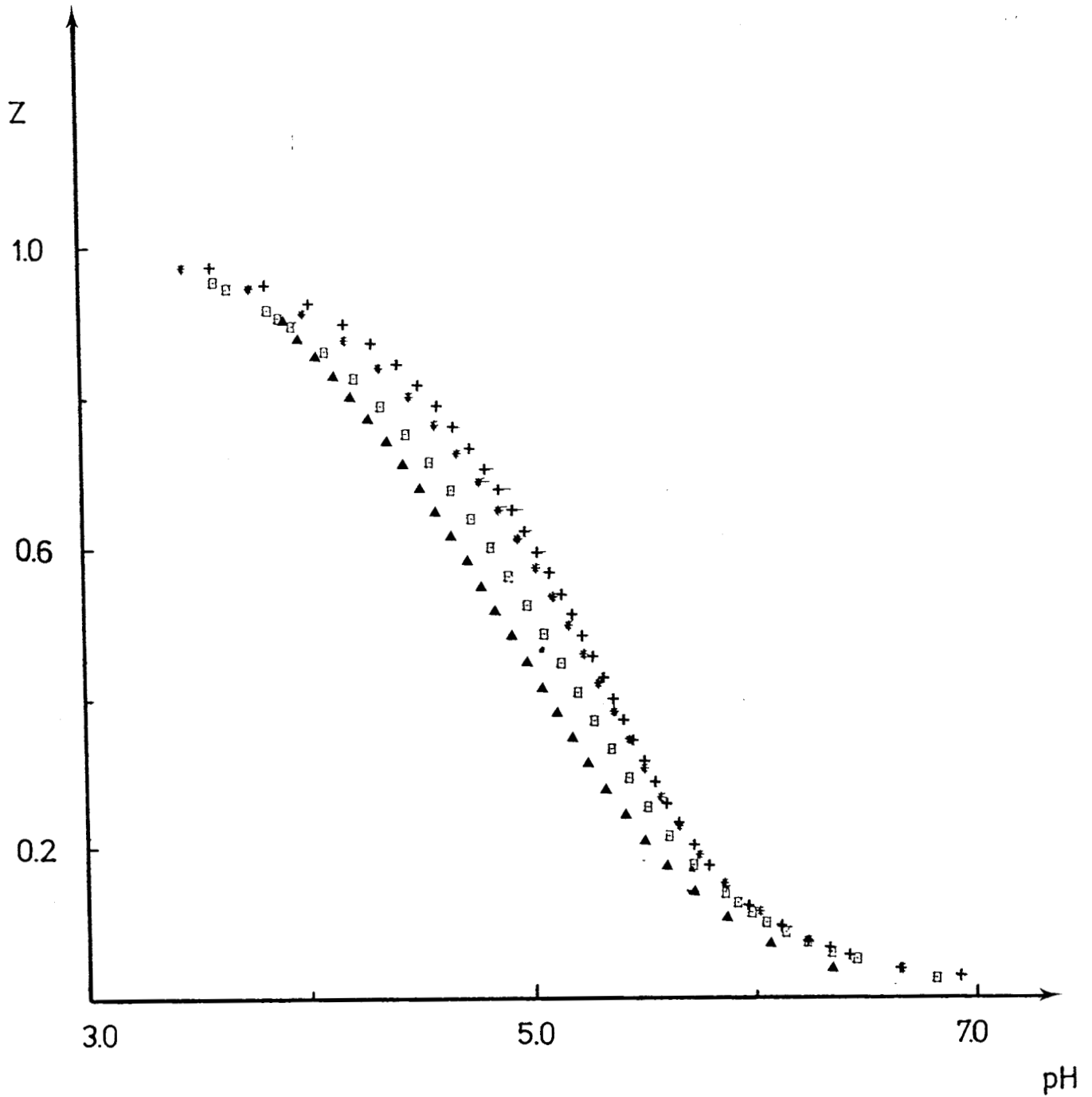
Si on néglige la dissociation en phase organique du sel d'ammonium en paire d'ions, la réaction générale d'extraction de HCl peut s'écrire :



La figure II.5 montre que toutes les courbes sont asymptotiques à Z = 1 lorsque le pH diminue. On retrouve bien le comportement décrit par de nombreux auteurs pour des amines et des diluants différents [ 16,39,51,54,55 ]. Il faut cependant noter que les valeurs du pH restent modérées. Il sera vu par la suite que dans des conditions d'acidité extrêmes ( voir II.2 ) la TIOA est capable de fixer un excès d'acide ( j > i ).

Les résultats des dosages biphasés satisfont donc à la condition i = j qui permet d'écrire plus simplement l'équation II.20



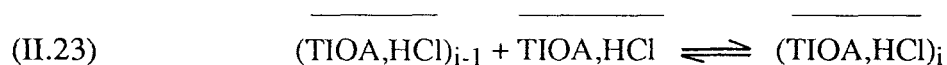


**Figure II.5 :** Nombre moyen de HCl liés à la TIOA ( $Z$ ) en fonction du pH pour différentes concentrations en TIOA, lors de neutralisations en système biphasé (25° ; milieu LiCl 5 M)  
 Concentrations en TIOA :  
 + 0.206 M ; \* 0.150 M ; □ 0.070 M ; ▲ 0.017 M



$$(II.22) \quad \text{avec } \beta_{iii} = \frac{[(TIOA, HCl)_i]}{[TIOA]^i [H^+]^i [Cl^-]^i}$$

Les réactions successives d'association découlent de l'équilibre général II.21 et peuvent s'écrire :



avec pour constante d'association :

$$(II.24) \quad K_i = \frac{[(TIOA, HCl)_i]}{[(TIOA, HCl)_{i-1}] [TIOA, HCl]} = \frac{\beta_{iii}}{\beta_{i-1, i-1, i-1} \beta_{111}}$$

Afin de mettre en évidence les différentes espèces en présence (valeurs de  $i$  dans l'équilibre II.21) et de déterminer les constantes de stabilité  $\beta_{iii}$  correspondantes, le programme d'affinement multiparamétrique décrit en I.2 a été utilisé.

Le but est d'aboutir à un modèle permettant d'interpréter au mieux les données expérimentales, compte tenu des erreurs dont elles peuvent être entachées.

La stratégie adoptée consiste à partir du modèle le plus simple ( une seule espèce formée, TIOA supposée pure ) puis à l'étoffer progressivement en essayant de nouvelles espèces avec éventuellement prise en compte que la TIOA est en fait un mélange de plusieurs entités ( voir I.3.1. ). Evidemment, une espèce n'est retenue que si elle apporte une amélioration de l'interprétation des données expérimentales, à savoir une diminution des résidus et donc de l'écart-type.

Dans un premier affinement, seule l'espèce TIOA,HCl est envisagée, pour quatre concentrations en amine différentes. On obtient comme constante d'équilibre :

$$\log \beta_{111} = 4.35$$

mais, comme le montre clairement la figure II.6, ce modèle est loin d'être satisfaisant ( écart-type de  $3.26 \times 10^{-2}$  ).

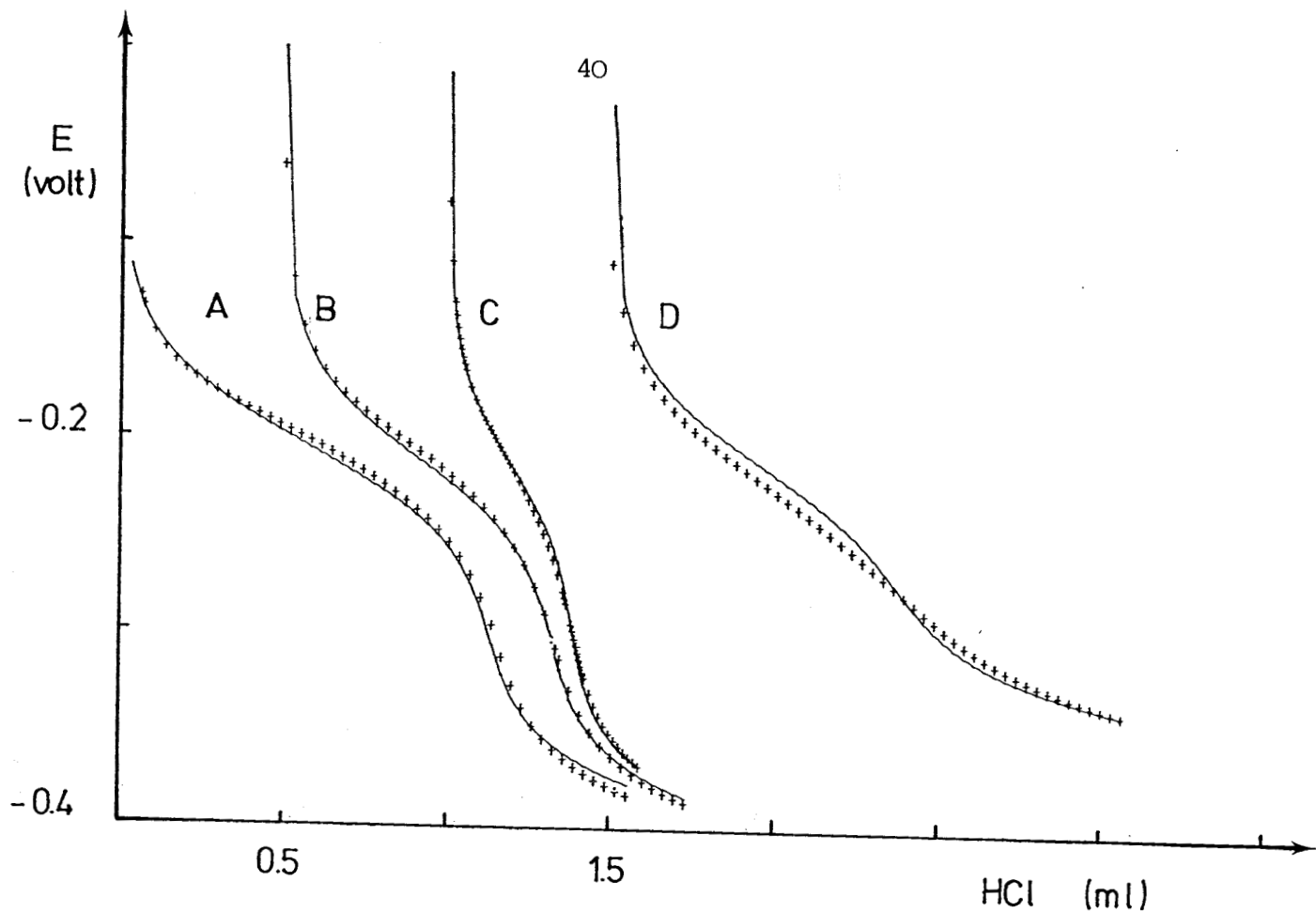


Figure II.6 : Points expérimentaux et courbes calculées pour la neutralisation de la TIOA en système biphasé en supposant l'existence de  $\overline{\text{TIOA},\text{HCl}}$  pour différentes concentrations en TIOA : A 0.206 M ; B 0.150 M ; C 0.070 M ; D 0.017 M

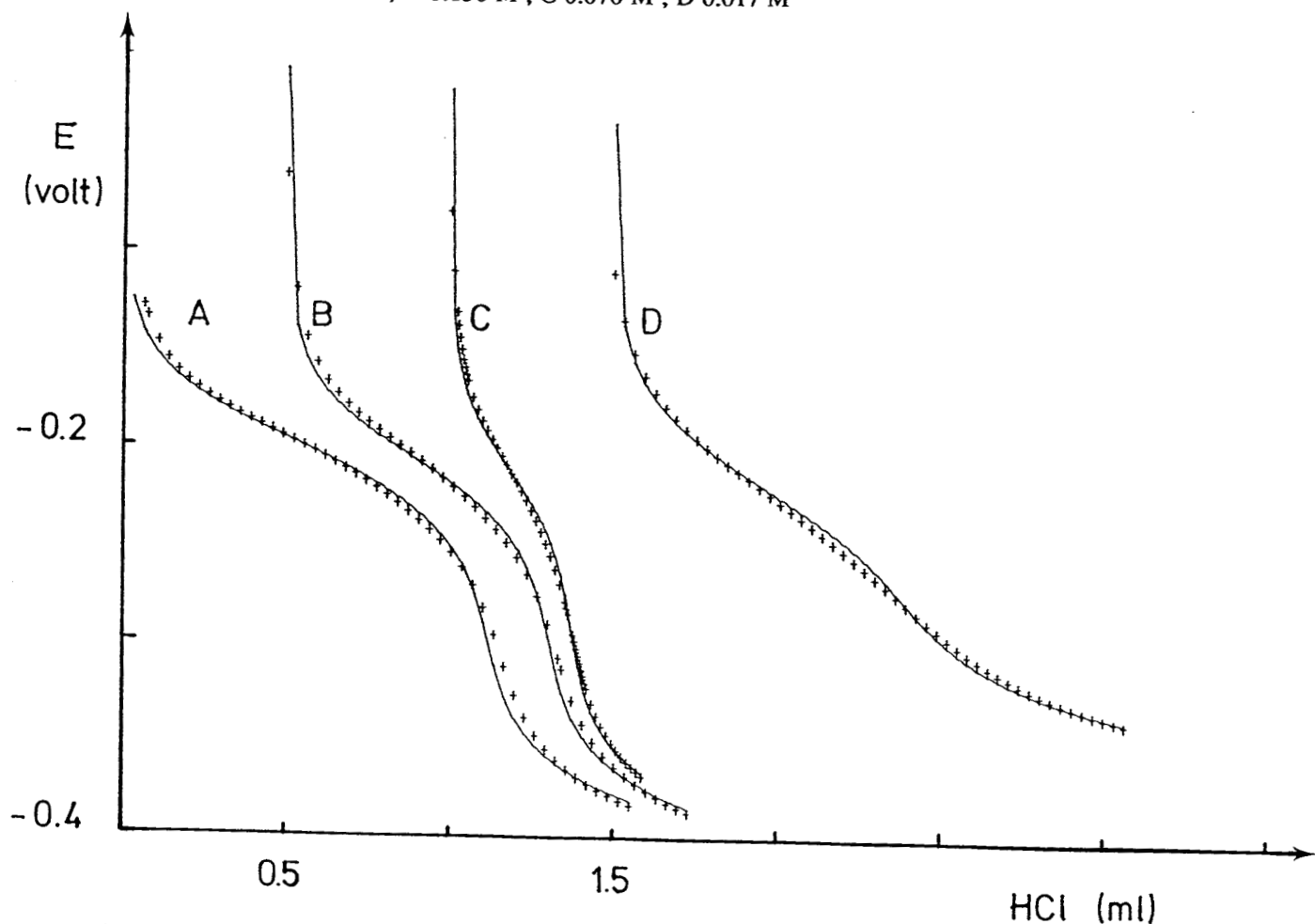


Figure II.7 : Points expérimentaux et courbes calculées pour la neutralisation de la TIOA en système diphasé en supposant l'existence de  $\overline{\text{TIOA},\text{HCl}}$  et de  $(\overline{\text{TIOA},\text{HCl}})_2$  pour différentes concentrations en TIOA : A,B,C et D (voir fig. II.6)

Dans un deuxième temps est introduite l'espèce associée  $(\overline{\text{TIOA,HCl}})_2$  qui entraîne un progrès significatif ( fig. II.7 ). Ensuite, ont été essayés d'autres complexes  $(\overline{\text{TIOA,HCl}})_n$  avec  $n = 3,4$  et  $5$  en les faisant intervenir seuls ou en combinaison, mais en vain.

Il fallait donc considérer la TIOA comme un mélange et ce sont les dosages en milieu alcool isopropylique ( voir I.3.1. ) dans lequel il n'y a pas d'association qui ont permis de lever l'ambiguïté : la TIOA utilisée doit en fait être considérée comme étant constituée d'au moins deux entités de comportement acido-basique différent, dans les proportions de 86.5 % et 13.5 %. Les calculs ont donc été repris sur ces bases avec, comme hypothèse, l'existence d'une deuxième entité ayant sa propre constante  $\beta_{111}$  et dont la constante d'association est la même que celle de l'espèce majeure. L'écart-type obtenu est alors amélioré de façon significative ( fig. II.8 ).

Il subsistait cependant de légers écarts au début des courbes de neutralisation. Pour les compenser, une 3e entité, plus basique (  $\log \beta_{111} = 6.59$  ) mais de concentration très faible ( 3 % du total ) a été introduite. Il ne faut cependant pas lui attacher trop d'importance car sa détermination est entachée d'une grande incertitude. En effet, les points expérimentaux où elle est significative, ont été, expérimentalement, extrêmement longs à mesurer. On aurait tout aussi bien pu les rejeter du calcul, en abandonnant la présence de cette 3e entité.

Finalement, les résultats obtenus auxquels correspond la figure II.9, sont les suivants :

| H <sup>+</sup> | $\overline{\text{TIOA}}$ | $\overline{\text{IMP1}}$ | $\overline{\text{IMP2}}$ | Cl <sup>-</sup> | ESPECES                          | log $\beta$ ( Phase ) |
|----------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------|----------------------------------|-----------------------|
| -1             | 0                        | 0                        | 0                        | 0               | OH <sup>-</sup>                  | -14.00 ( aq )         |
| 1              | 1                        | 0                        | 0                        | 1               | $\overline{\text{TIOA,HCl}}$     | 4.11 ( org )          |
| 1              | 0                        | 1                        | 0                        | 1               | $\overline{\text{IMP1,HCl}}$     | 3.00 ( org )          |
| 1              | 0                        | 0                        | 1                        | 1               | $\overline{\text{IMP2,HCl}}$     | 6.59 ( org )          |
| 2              | 2                        | 0                        | 0                        | 2               | $(\overline{\text{TIOA,HCl}})_2$ | 9.80 ( org )          |
| 2              | 0                        | 2                        | 0                        | 2               | $(\overline{\text{IMP2,HCl}})_2$ | 8.28 ( org )          |

Tableau II.2 : Modèle retenu pour la neutralisation de la TIOA par HCl ( IMP 1 et IMP 2 représentent deux impuretés, de type amine ) ( 25°C; LiCl 5 M en phase aqueuse )

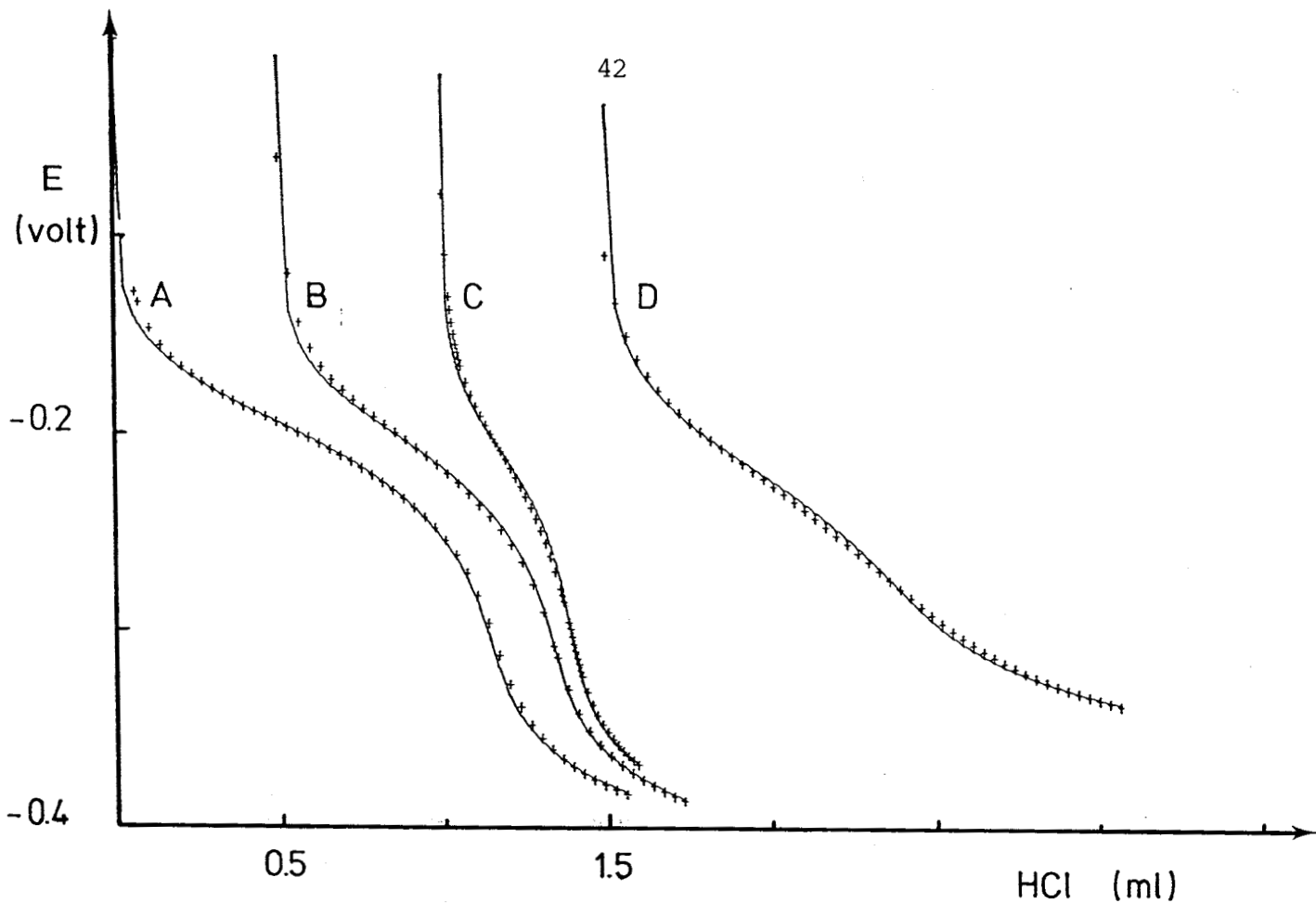


Figure II.8 : Voir fig. II.6, mais en supposant l'existence des espèces  $\overline{\text{TIOA,HCl}}$ ;  $\overline{(\text{TIOA,HCl})_2}$  et  $\overline{(\text{IMP1,HCl})}$ .  
 (IMP1 représente une impureté de type amine)

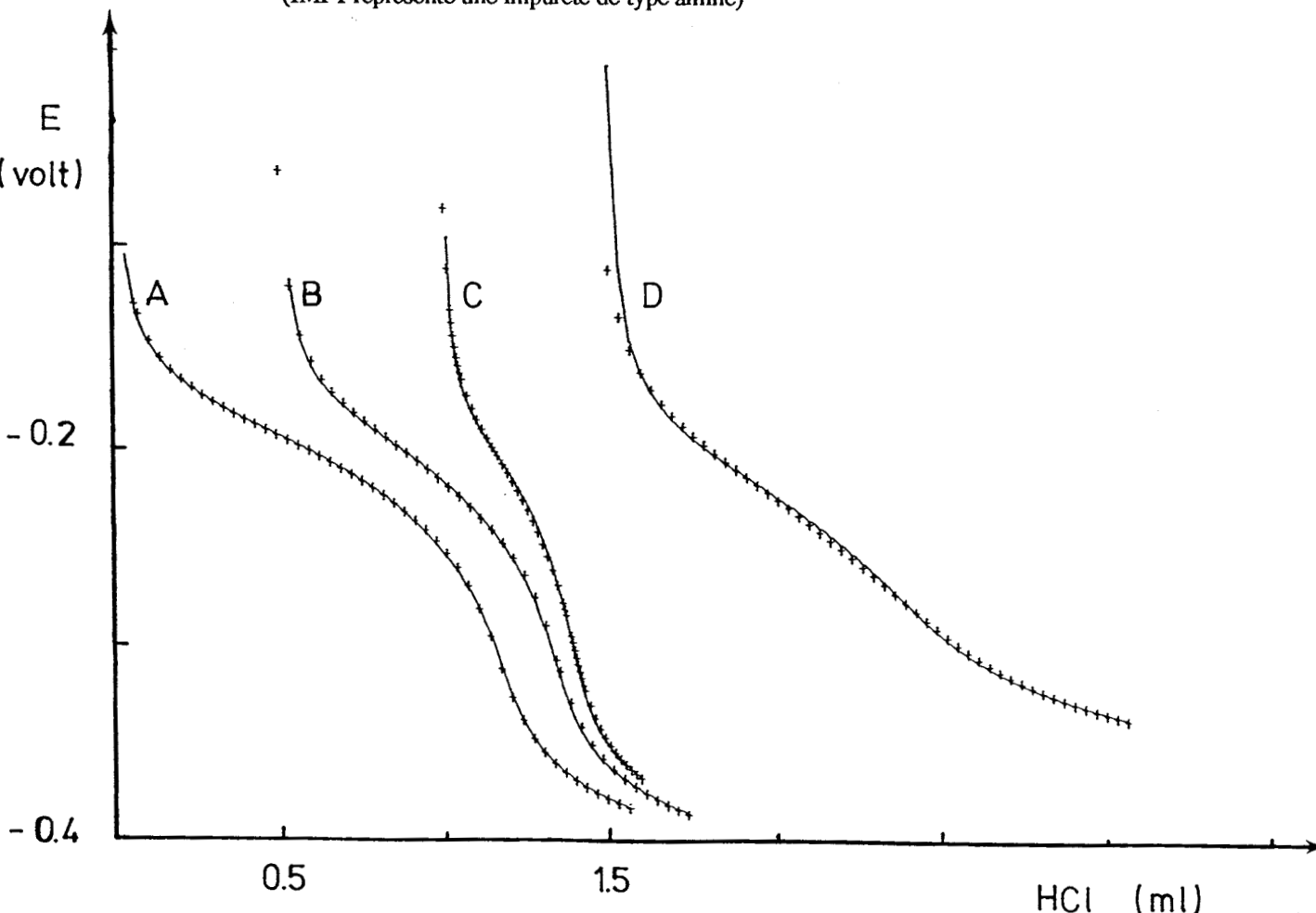


Figure II.9 : Courbes calculées à partir du modèle retenu pour la neutralisation de la TIOA par HCl 1M (tableau II.2) pour différentes concentrations de la TIOA : A,B,C et D (voir fig. II.6)

Le tableau II.3 permet de situer nos résultats parmi ceux obtenus par d'autres auteurs [ 7,19,25,29,32 ]. La première analyse de ces valeurs montre, que le degré d'association d'une espèce  $(R_3NHCl)_i$  ( avec  $i \geq 2$ , voir éq.II.23 ) dépend de plusieurs facteurs tels que : la nature de l'amine et du diluant et la composition de la phase aqueuse. Il n'y a toutefois pas de différence nette entre les constantes de dimérisation (voir éq. II.24) de l'amine " sèche " ( tableau II.4 ) ou de l'amine " humide " (tableau II.3); on parle d'amine "humide" quand la chlorhydratation se fait par HCl en milieu aqueux, et d'amine " sèche " quand le chlorhydrate d'amine est obtenu en milieu anhydre par action d'HCl gazeux. On remarque aussi que les valeurs de ces constantes pour les différents chlorhydrates d'amine ( THA,HCl ; TOA,HCl et TLA,HCl ) diminuent avec l'augmentation du nombre de carbones [ 7,29,32 ].

| Amine "humide"      | $\log \beta_{111}$ | $\log K_2$ | $\log K_5$ | Diluant    | . Méthode utilisée<br>. Milieu               | Réf.       |
|---------------------|--------------------|------------|------------|------------|--|------------|
| TOA                 | 3.69               | 1.92       | 6.53       | Benzène    | Potentiométrie<br>[ $Cl^-$ ] = 1 M           | 29         |
| TIOA                | 3.97               | 1.16       |            | Benzène    | Potentiométrie<br>( $H^+, Na^+$ ) $Cl^-$ 1 M | 19         |
| TIOA                | 3.52               | 1.63       |            | Xylène     | Potentiométrie<br>( $H^+, Na^+$ ) $Cl^-$ 1 M | 19         |
| TIOA                | 3.42               | 1.70       |            | $CCl_4$    | Potentiométrie<br>( $H^+, Na^+$ ) $Cl^-$ 1 M | 19         |
| THA                 | 3.73               | 2.03       | existe     | Benzène    |  | 32         |
| TLA                 | 3.78               | 1.65       |            | Benzène    | Potentiométrie<br>(Li, H) 1 M                | 7          |
| TLA                 |                    | 1.3        |            | Benzène    | Distribution                                 | 25         |
| TIOA <sup>(a)</sup> | 4.11               | 1.57       |            | Industriel | Potentiométrie<br>LiCl 5 M                   | Ce travail |

(a) : voir tableau II.2

Tableau II.3 : Les constantes d'association des différents chlorhydrates d'amines "humides" à 25°C.

On retrouve systématiquement le degré de condensation  $n = 2$ , cependant notre valeur de constante de chlorhydratation est légèrement plus élevée, ceci est dû à l'utilisation d'un diluant et d'une phase aqueuse de composition différente ( ici LiCl = 5 M ).

Plusieurs travaux montrent l'influence de la nature du diluant sur le pouvoir de dimérisation des amines. Ainsi Poturaj et Högfeldt [ 51 ] trouvent que la tri-laurylamine ( TLA ) diluée dans le chloroforme ne s'associe pas pour [ TLA ] < 0.15 M, avec  $\log \beta_{111} = 6.48$ .

De même, Vieux et Rutagengwa [ 19 ] ont étudié le comportement de la TIOA dans des diluants de constantes diélectriques différentes. Ils ont trouvé que le sel d'ammonium existe comme paire d'ions non associée dans certains diluants tels que : 1,2 dichloroéthane, dichlorométhane, 1,2 dichlorobenzène et le chloroforme ( pour [TIOA] < 0.2 M ). Alors que le phénomène d'agrégation apparaît dans les diluants de faible constante diélectrique [ xylène, benzène, CCl<sub>4</sub> ] pour des concentrations comparables en amine [ voir tableau II.3 ].

| Amine sèche | log K <sub>2</sub> | log K <sub>5</sub> | Diluant | Méthode utilisée  | Réf. |
|-------------|--------------------|--------------------|---------|-------------------|------|
| TOA         | 1.64               | 4.91               | Benzène | Tension de vapeur | 29   |
| TLA         | 1.72               |                    | Benzène | Tension de vapeur | 57   |
| TLA         | 1.18               |                    | Benzène | Tension de vapeur | 58   |
| TLA         | 1.43               |                    | Benzène | Tension de vapeur | 18   |
| TLA         | 1.1                |                    | Benzène | Tension de vapeur | 7    |
| TLA         | 1.6                |                    | Benzène | Tension de vapeur | 56   |
| TLA         | 1.3                |                    | Benzène | Tension de vapeur | 16   |

Tableau II.4 : Les constantes d'association des différents chlorhydrates d'amines " sèches " à 25°C.

Aguilar et Högfeldt [ 29 ] trouvent que les espèces dominantes lors de la neutralisation de l'amine sont  $\overline{\text{TOA,HCl}}$  et  $(\overline{\text{TOA,HCl}})_2$  avec l'existence de  $(\overline{\text{TOA,HCl}})_5$ .

Kojima et Fukutomi [ 63 ] obtiennent pour le même système nTOA-benzène les espèces  $(\overline{\text{TOA,HCl}})_i$  avec  $i = 1, 2$  et  $3$ . Ces complexes de condensation supérieure à 2 ont souvent des constantes de formation affectées d'une grande incertitude, ce qui n'exclut pas que ces complexes ne correspondent en fait qu'à des espèces mineures ou à des impuretés présentes

dans l'extractant. Les travaux de Warnquist [ 59 ] sur l'association de la di-iso-nonylamine dans le chloroforme indiquent que même à une concentration de 0.3 M en amine les données peuvent être représentées par un seul complexe ( le dimère ).

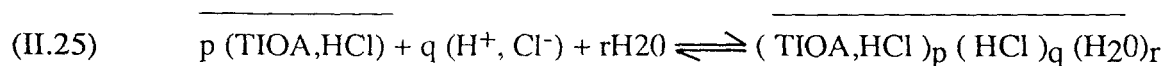
L'étude consacrée au système TIOA-HCl-Diluant industriel, n'a permis jusqu'à présent que d'expliquer le phénomène d'association et de dissociation du chlorhydrate de tri-iso-octylamine sans prendre en compte d'autres facteurs jouant sur l'agrégation de l'amine et sur les constantes de formation des complexes. Pour une bonne compréhension de ces équilibres, il faut en outre envisager l'étude de :

- l'extraction de l'acide en excès
- l'extraction de l'eau.

## II. EXTRACTION DE L'EAU ET D'UN EXCES D'ACIDE

L'extraction d'un excès d'acide, en l'occurrence HCl, par rapport à la stoechiométrie  $1\text{TIOA}/1\text{HCl}$ , et l'extraction de l'eau ont un rôle qui va devenir important lorsque l'on souhaitera modéliser l'extraction de métaux de solutions concentrées en acide chlorhydrique ou de solutions dont l'activité de l'eau peut différer fortement.

Si on suppose que le constituant de départ est le chlorhydrate d'amine, l'équilibre général va s'écrire :



avec  $q$  ou  $r > 0$ .

D'après la littérature, l'extraction de l'acide est d'autant plus importante que le diluant possède une constante diélectrique plus faible [ 7, 29 à 32 ]. L'agrégation du chlorhydrate ( $p > 1$ ) favorise le passage de l'acide en excès dans la phase organique [ 60 ]. De plus, l'excès d'acide va renforcer la solvation.

Quoique non hydratée elles mêmes, les amines extraient une quantité d'eau appréciable avec la plupart des anions [ 16,17,39,60 ].

Par ailleurs, la quantité d'eau coextraite décroît, soit lorsque l'activité de l'eau diminue, soit lorsque l'extractant se charge en métal [ 61 ]. Le nombre de solvation ou d'hydratation

des espèces extraites ainsi que l'équation d'extraction sont surtout fonction des concentrations des solutés et de l'extractant.

## II.1. Partie expérimentale

### . Préparation du chlorhydrate de TIOA

L'extractant utilisé est le chlorhydrate de tri-isooctylamine (  $\overline{\text{TIOA,HCl}}$  ), obtenu en mettant en contact la TIOA avec une solution d' HCl 2 M (  $V_{\text{aq}} = 2 V_{\text{org}}$  ). Après agitation, on lave avec HCl dilué 0,2 M. La TIOA chlorhydratée obtenue, servira de solution mère pour préparer d'autres solutions à des concentrations différentes par dilution dans le diluant industriel.

### . Dosage de HCl en excès

Chacune des solutions du chlorhydrate de TIOA, est mise en contact avec des solutions aqueuses d'acide à des concentrations différentes ( 1.149; 3.377; 5.835; 9.092 et 11.251 mole/kg d'eau ), avec un rapport du volume organique sur celui de la phase aqueuse de 2,5 ( volume org = 10 ml ). Une agitation de 15 mn est suffisante pour atteindre l'équilibre. Les 2 phases sont alors séparées par centrifugation.

Les dosages de la phase organique, pour déterminer la quantité d'acide extraite, sont effectuées en milieu alcool comme décrit précédemment ( I.1.2. ), en titrant par NaOH ( ou KOH ) 1 ou 0,1 M.

### . Dosage de l'eau

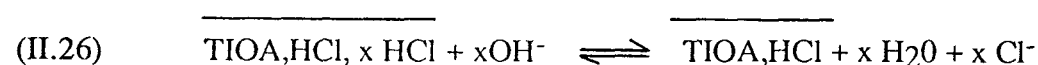
La quantité d'eau extraite dans la phase organique est déterminée par la méthode de Karl Fisher selon Bizot avec production de l'iode jusqu'à consommation complète de l'eau [ 62 ].

La chaîne de dosage coulométrique de l'eau comprend :

- chrono-ampérost, TACUSSEL, CEAMD-6
- Titrimètre TACUSSEL, TITRIPOL
- Réactif de Karl Fisher selon J. Bizot ; Prolabo.

## II.2 Résultats et modélisations

Les courbes obtenues pour les dosages de la  $\overline{\text{TIOA,HCl}}$  après contact avec HCl, figure II.10, montrent l'existence de 2 sauts de pH ; le premier saut correspond à la neutralisation de l'excès d'acide extrait :





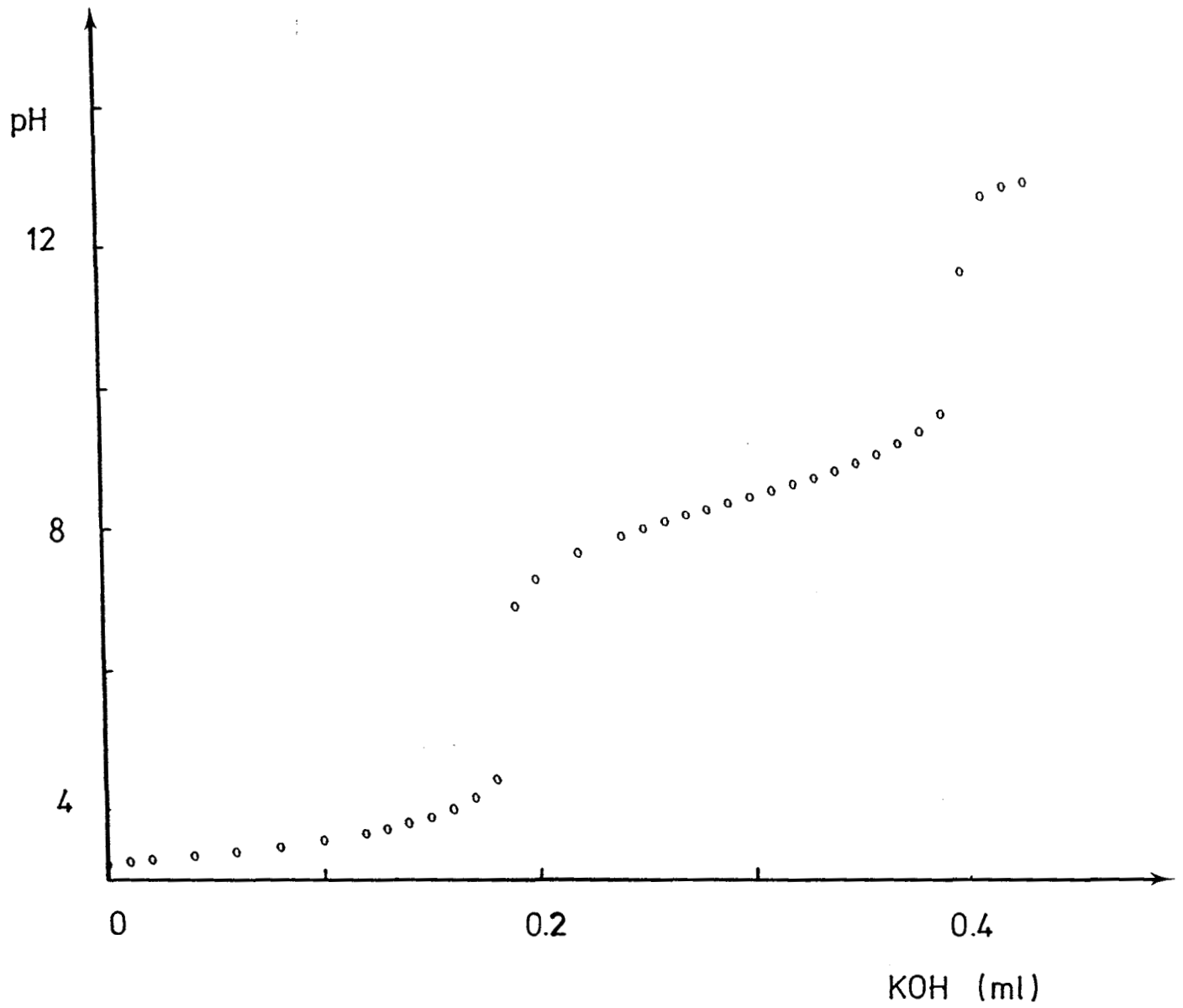
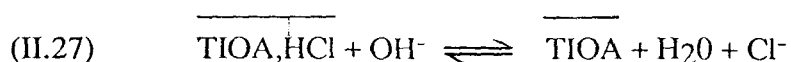


Figure II.10 : Dosage du chlorhydrate de tri-iso-octylamine après contact avec HCl : par KOH 1 M (25°C ; TIOA,HCl 0.196 M)

le deuxième saut à la neutralisation de l'amine chlorhydratée :



Les figures II.11 et II.12 représentent l'évolution de la proportion de  $\overline{\text{HCl}}$  fixé à la  $\overline{\text{TIOA}}$  en fonction de la concentration de HCl en phase aqueuse. Bien que correspondant à deux diluants différents, respectivement le tertibutylbenzène et le diluant industriel, elles traduisent un même comportement vis à vis de l'extraction d' HCl. Le diluant extrayant par lui même de l'acide, il a fallu en tenir compte en le retranchant de la valeur trouvée.

On constate que la stoechiométrie 1 HCl par TIOA est maintenue pour des solutions aqueuses en HCl d'environ 2 m. Au delà, le sel d'amine va fixer un excès d' HCl pour atteindre une stoechiométrie de 2 HCl par TIOA pour HCl aq > 9 m [ 54 ]. Compte tenu de l'incurvation des courbes, il est possible que des formes contenant plus de 2 HCl soient présentes. Les courbes représentant le nombre moyen de HCl liés à l'amine étant très proches pour diverses concentrations d'amines, on peut considérer que cette fixation d'acide ne dépend pas de la concentration en amine.

Par contre, pour l'eau coextraite ( figure II.13 et II.14 ), les phénomènes sont moins nets. Le rapport  $\overline{\text{H}_2\text{O}} / \overline{\text{TIOA}}$  est inférieur à 2, ce qui laisse supposer l'existence des espèces de type  $\overline{\text{TIOA,HCl}}$ ;  $\overline{\text{TIOA,HCl,H}_2\text{O}}$ ;  $\overline{\text{TIOA,HCl,2H}_2\text{O}}$  et  $(\overline{\text{TIOA,HCl}})_2, \overline{\text{H}_2\text{O}}$  ... . L'extraction de l'eau augmente avec la concentration de l'amine. On remarque aussi que l'amine en présence de diluant industriel extrait plus d'eau que celle en présence du tertibutylbenzène, pour des concentrations comparables en amine.

De plus, à des concentrations en HCl supérieures à 8 m, on assiste à une deshydratation rapide des espèces. Une telle diminution de la concentration en eau dans la phase organique peut s'expliquer par la fixation d'une deuxième molécule d'  $\overline{\text{HCl}}$  au détriment de l'eau.

Certains auteurs [ 40,54,65,66 ] considèrent que l'ion hydroxonium qui se trouve dans la phase aqueuse sous forme de  $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  est le responsable de l'extraction de plusieurs molécules d'eau dans la phase organique.

Le fait d'avoir un rapport  $\overline{\text{HCl}} / \overline{\text{TIOA,HCl}}$  ou  $\overline{\text{H}_2\text{O}} / \overline{\text{TIOA,HCl}}$  ( fig. II.11 à II.14 ) non entier est dû à l'existence de l'extractant sous forme d'un mélange d'espèces simples ou associées, sous différentes combinaisons  $(\overline{\text{TIOA,HCl}})_p (\overline{\text{HCl}})_q (\overline{\text{H}_2\text{O}})_r$  ( p, q et r > 0 ) [ 30-40 ].

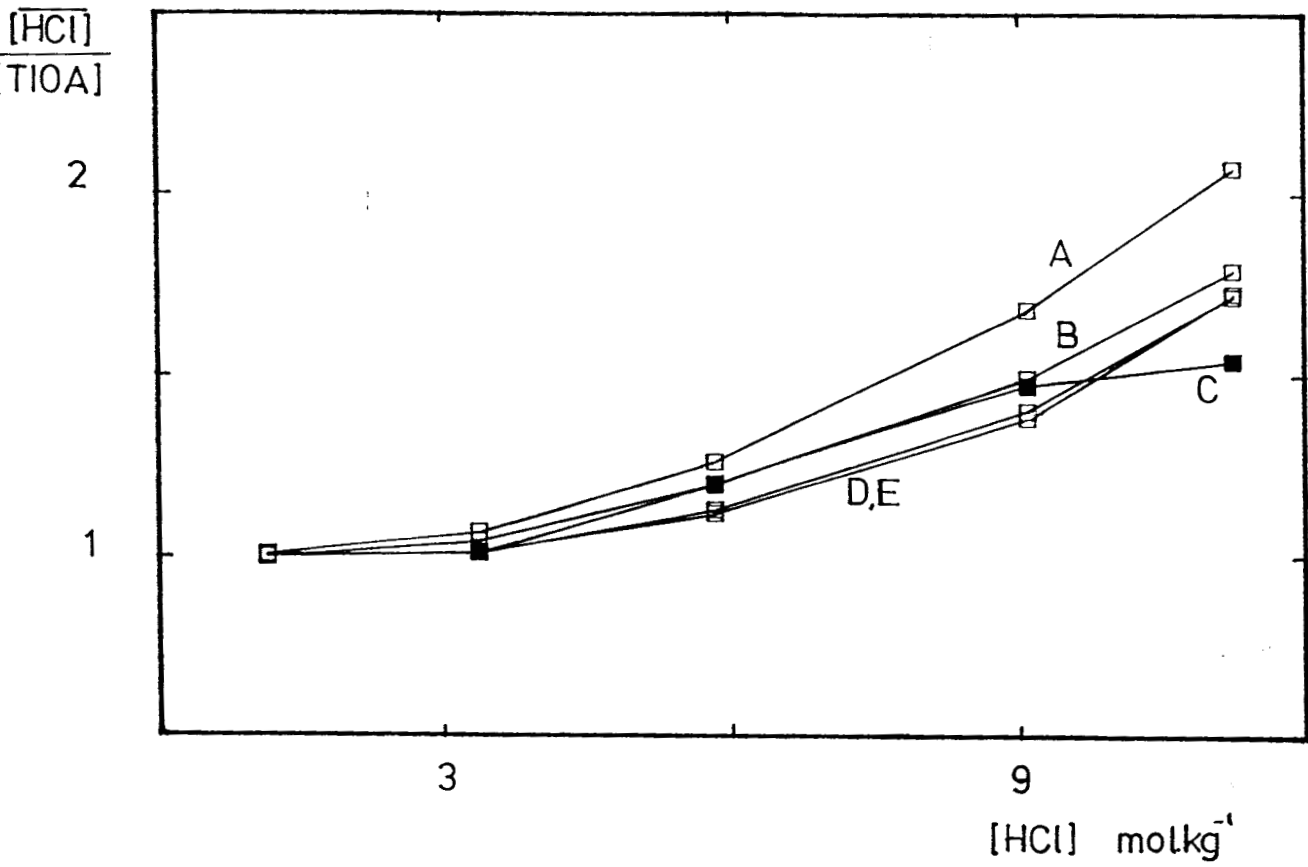


Figure II.11 : Evolution de la proportion d'HCl fixé à la TIOA en fonction de la molarité en HCl  
(Diluant : tertibutylbenzène)  
Concentrations en TIOA : A 0.392 M ; B 0.196 M ; C 0.098 M ; D 0.049 M ; E 0.025 M

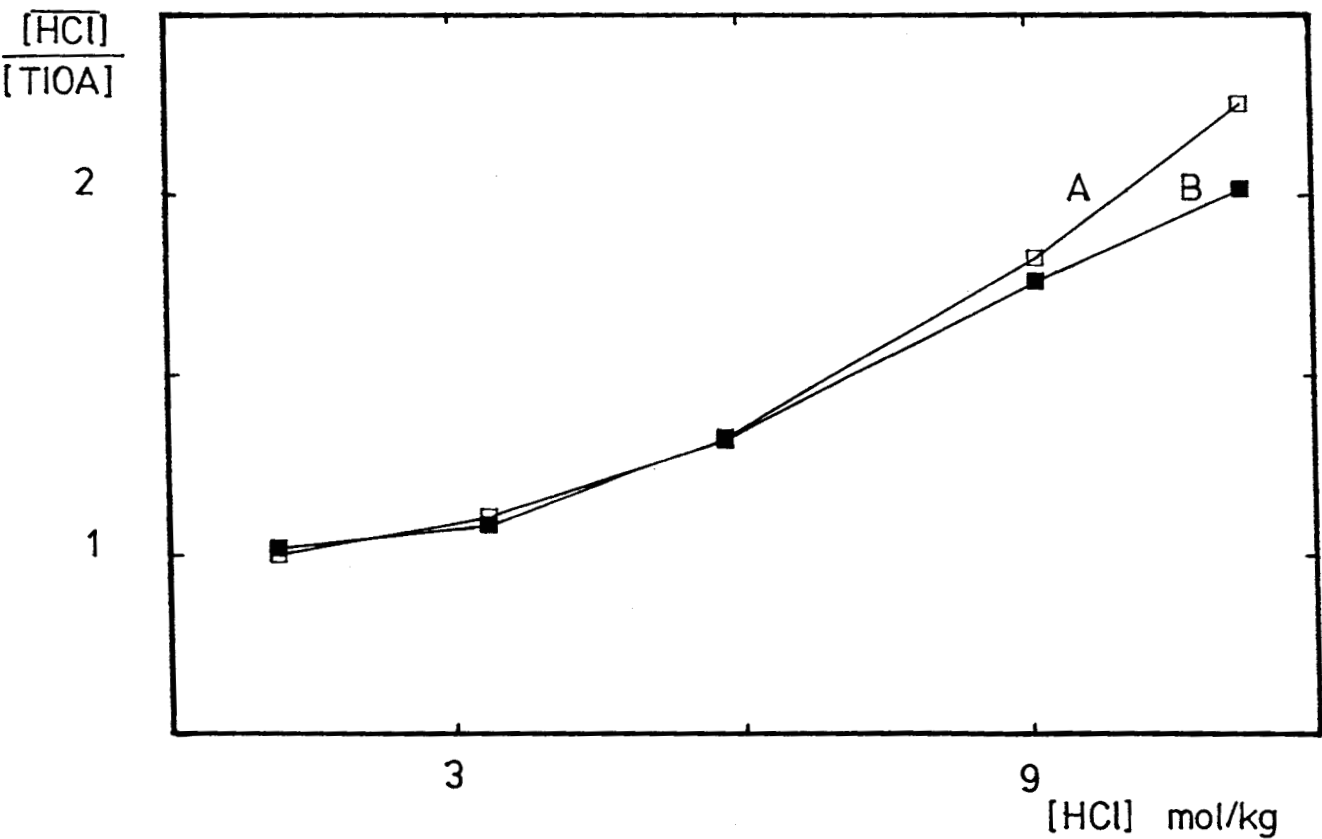
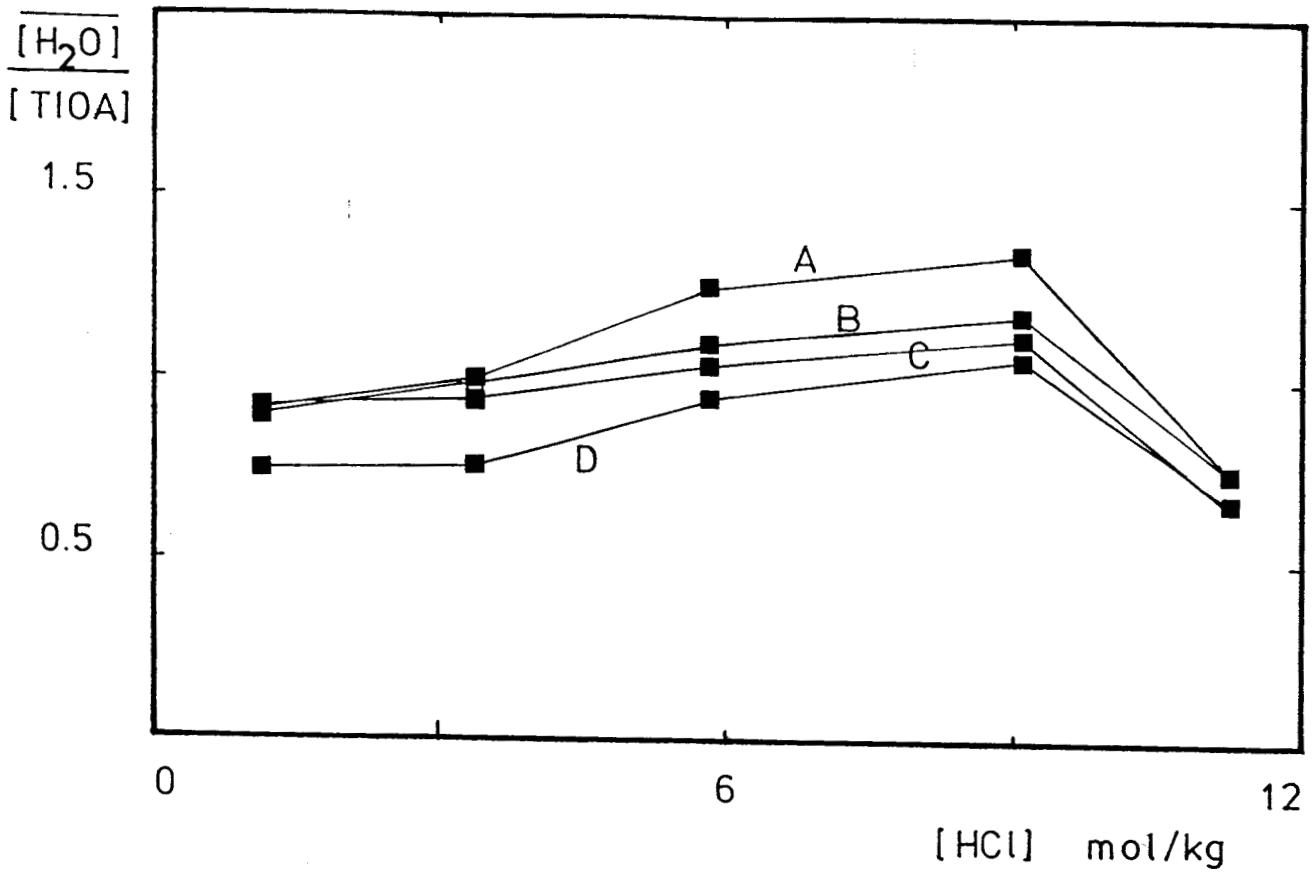
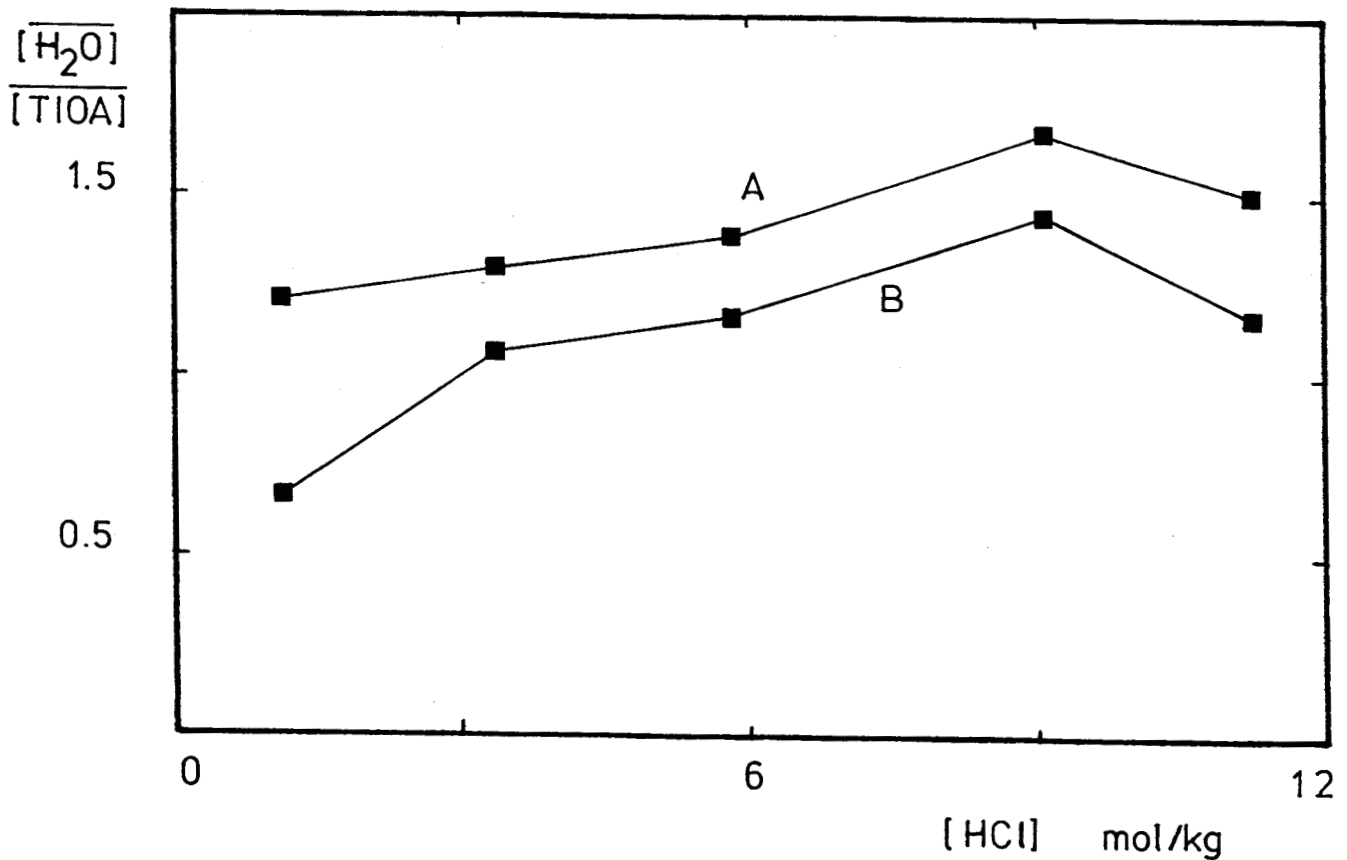


Figure II.12 : Evolution de l'extraction d'HCl par la TIOA en fonction de la molarité en HCl  
(Diluant : solvant industriel)  
TIOA : A 0.391 M ; B 0.097 M



**Figure II.13 :** Evolution de la concentration d'eau coextraite pour différentes concentrations en TIOA.  
(Diluant : tertibutylbenzène)  
TIOA : A 0.392 M ; B 0.196 M ; C 0.098 M ; D 0.049 M



**Figure II.14 :** Evolution de la concentration d'eau coextraite, pour différentes concentrations de la TIOA en fonction de la molalité en HCl (Diluant : solvant industriel)  
TIOA : A 0.391 M ; B 0.097 M

Jedinakova *et al* [ 54 ] avancent qu'une polymérisation plus importante du chlorhydrate de tri-n-octylamine dans le benzène ( ( TOA,HCl )<sub>i</sub> avec i > 2 ) pour [ HCl ] > 8 m existe et qu'elle se fait latéralement grâce à des interactions entre charges de signes opposés à l'aide de la paire d'ions hydroxonium H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>X<sup>-</sup> qui les connecte entre elles.

Les affinements sont effectués à l'aide du programme AFFINEX, mis au point antérieurement au laboratoire, et présenté sommairement dans le chapitre III, paragraphe I.1 et I.2.2.

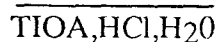
Les données expérimentales sont celles des figures II.15 et II.16. Elles correspondent à l'eau extraite ainsi qu'à l'acide extrait en excès, déduction faite des quantités fixées par le diluant lui-même.

Lors des affinements la constante de dimérisation a été fixée à la valeur obtenue précédemment ( tableau II. 3 ] soit  $\log K_2 = 1.57$ . Le coefficient d'interaction entre H<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> permettant d'obtenir les coefficients d'activité de H<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> et de H<sub>2</sub>O a été pris égal à 0,1433 ( Bromley ) [ 64 ].

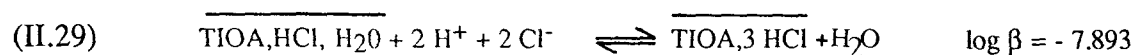
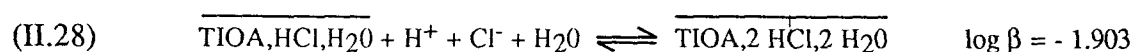
Ajoutons que cette fois l'extractant est supposé se comporter comme une entité unique : il a donc été admis que les isomères en présence avaient le même comportement vis à vis de l'eau et de l'excès de HCl.

La recherche d'un modèle plausible s'effectue par essais successifs d'espèces de stoechiométrie différente jusqu'à obtenir une restitution raisonnable des courbes représentant l'évolution de l'eau et de l'acide extraits.

Le modèle retenu conduit à une reliabilité de 7 % comporte comme constituants de base :



qui donnent lieu à la formation des espèces suivantes :



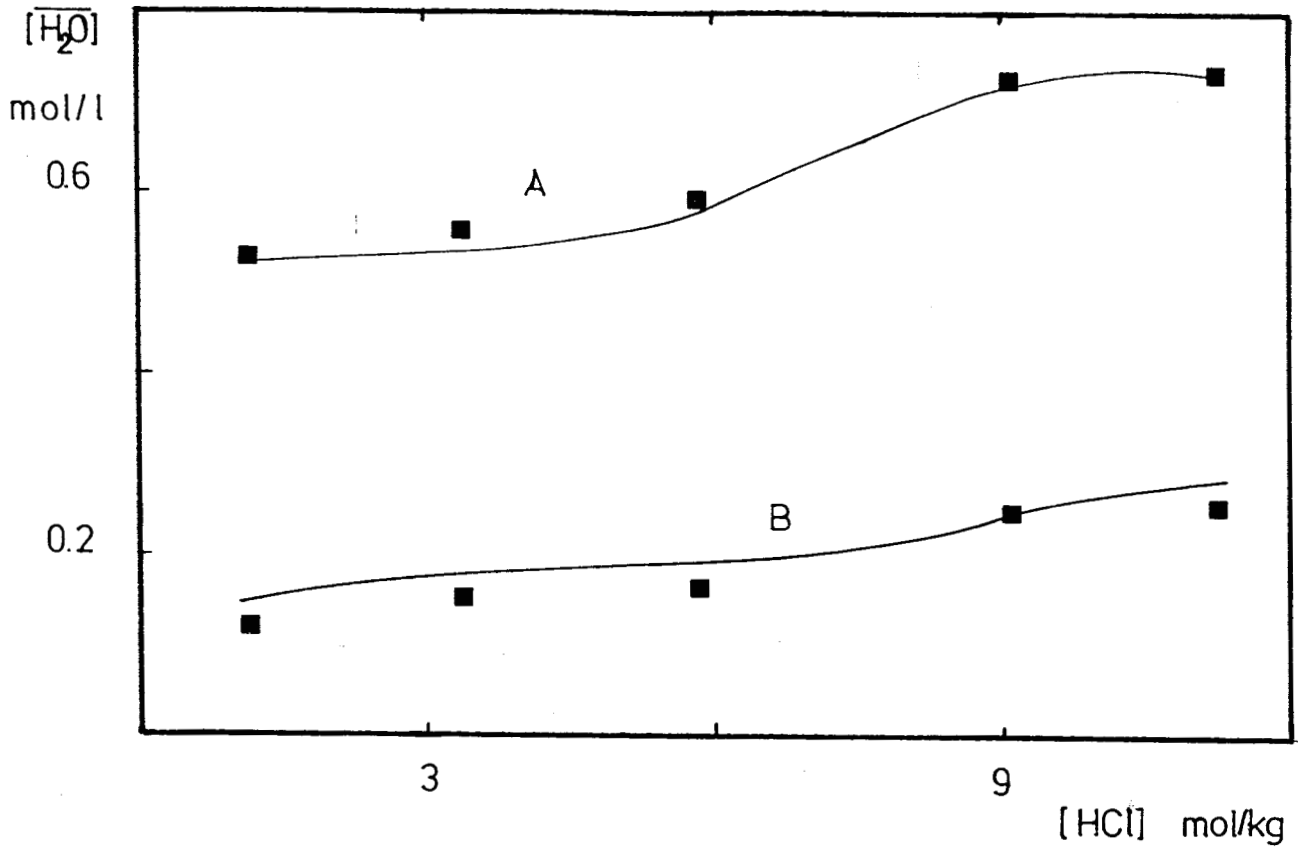


Figure II.15 : Courbes d'extraction de l'eau par la TIOA en fonction de la molalité en HCl  
 □ : points expérimentaux pour TIOA : 0.391 M (A) et 0.097 M (B)  
 — : courbes calculées sur la base des équilibres II.28 à 32 (modèle retenu pour l'extraction de l'eau et de l'acide en excès par la TIOA)

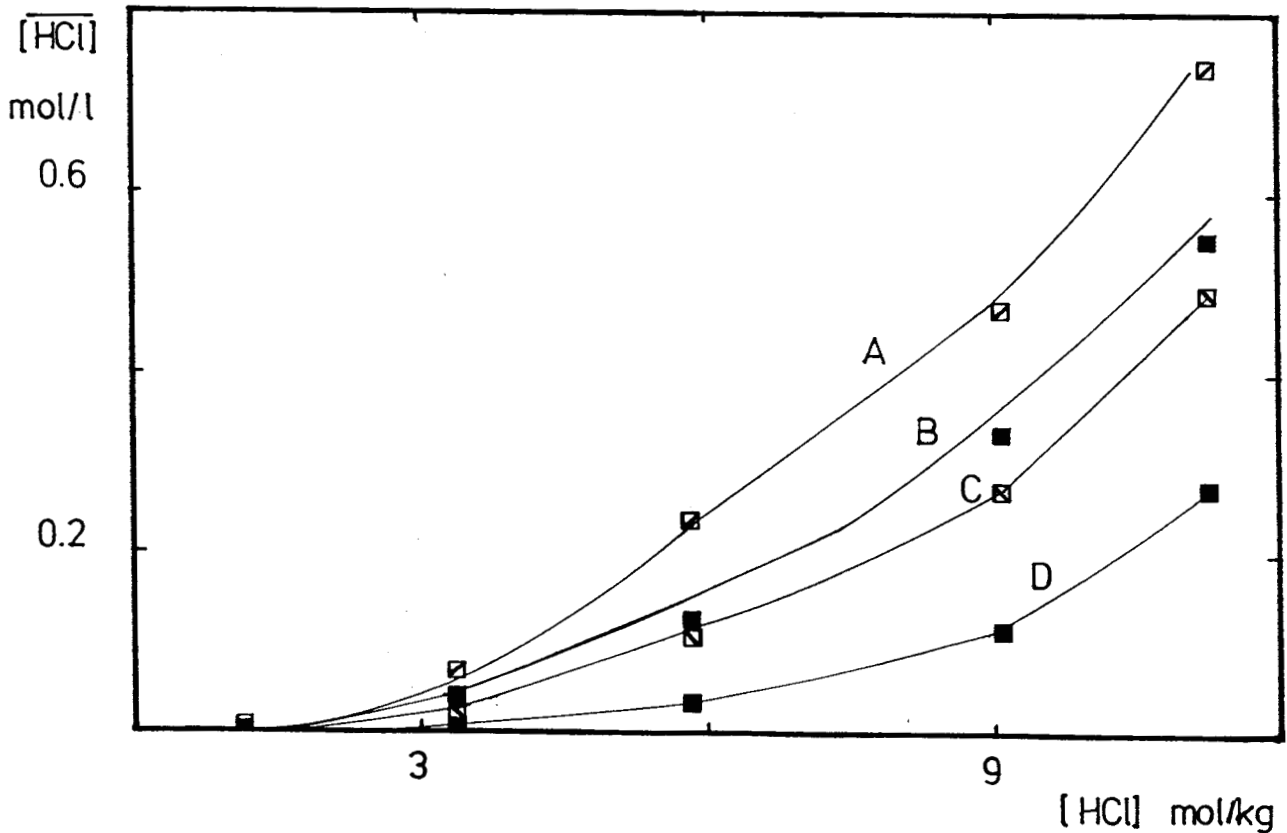
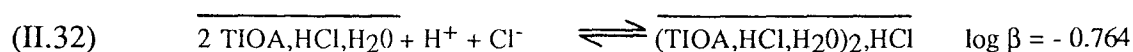


Figure II.16 : Courbes d'extraction de HCl par la TIOA à différentes concentrations, en fonction de la molalité en HCl  
 □ : points expérimentaux pour TIOA : 0.391 M (A) ; 0.277 M (B) ; 0.133 M (C) ; 0.097 M (D)  
 — : courbes calculées sur la base des équilibres II.28 à 32



Les figures II.15 et II.16 permettent de comparer valeurs expérimentales et valeurs calculées sur la base de ce modèle.

Les courbes de répartition des espèces en fonction de la concentration en acide chlorhydrique dans la phase aqueuse et pour deux concentrations en chlorhydrate d'amine sont représentées sur les figures II.17 et II.18. Comme on pouvait s'y attendre, la concentration en dimère est d'autant plus importante que la concentration de l'extractant est élevée. Le dihydrate TIOA,HCl,2H<sub>2</sub>O prédomine sur le monohydrate. La fixation d' HCl croit très rapidement à partir de HCl = 5 m et correspond essentiellement à la formation de l'espèce TIOA,2HCl,2H<sub>2</sub>O. Par contre, TIOA,3HCl est une espèce mineure qui n'apparaît qu'à des concentrations très élevées en acide chlorhydrique.

## CONCLUSION

La compréhension du comportement de l'extractant seul ( le chlorhydrate de tri-iso-octylamine dilué dans le solvant industriel ) en système biphasé constitue une étape préliminaire essentielle de l'étude de l'extraction liquide-liquide. L'extraction par solvant est en effet régie en partie par les facteurs dont on vient de cerner l'influence au cours de cette première partie du travail, à savoir :

- l'association du chlorure de tri-iso-octylammonium
- l'extraction de l'eau
- l'extraction d'un excès d'acide en milieu acide concentré.

Les résultats ainsi obtenus seront pris en compte dans les chapitres suivants pour la modélisation de l'extraction du cuivre et du cobalt dans différents milieux chlorure ( NiCl<sub>2</sub>, LiCl et HCl ).

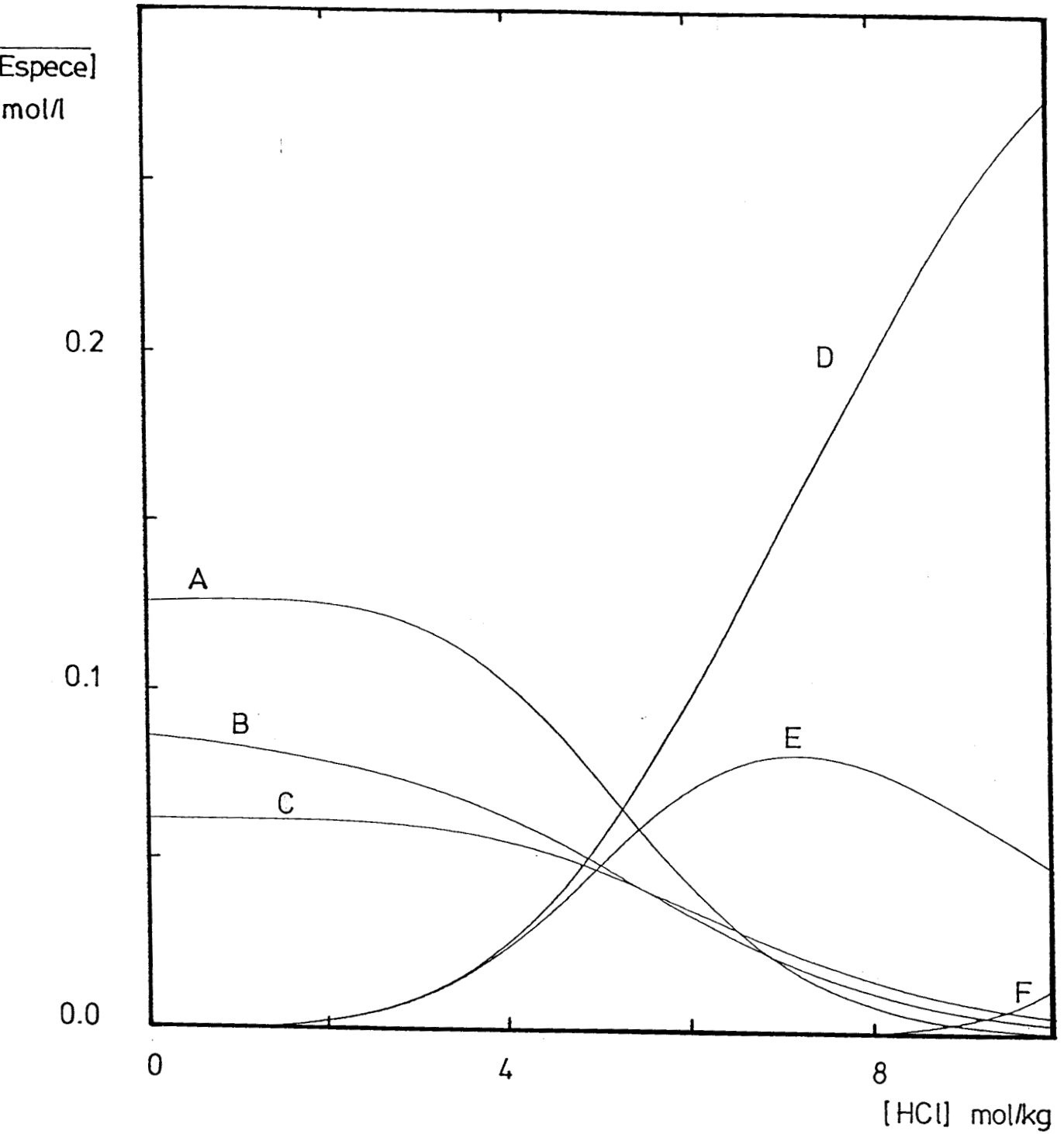


Figure II.17 : Courbes de répartition des différentes espèces définies aux équilibres II.28 à 32, en fonction de la molalité en HCl (TIOA, HCl 0.4 M)  
 A :  $(\text{TIOA}, \text{HCl}, \text{H}_2\text{O})_2$  ; B :  $\text{TIOA}, \text{HCl}, 2\text{H}_2\text{O}$  ; C :  $\text{TIOA}, \text{HCl}, \text{H}_2\text{O}$   
 D :  $\text{TIOA}, 2\text{HCl}, 2\text{H}_2\text{O}$  ; E :  $(\text{TIOA}, \text{HCl}, \text{H}_2\text{O})_2\text{HCl}$  ; F :  $\text{TIOA}, 3\text{HCl}$



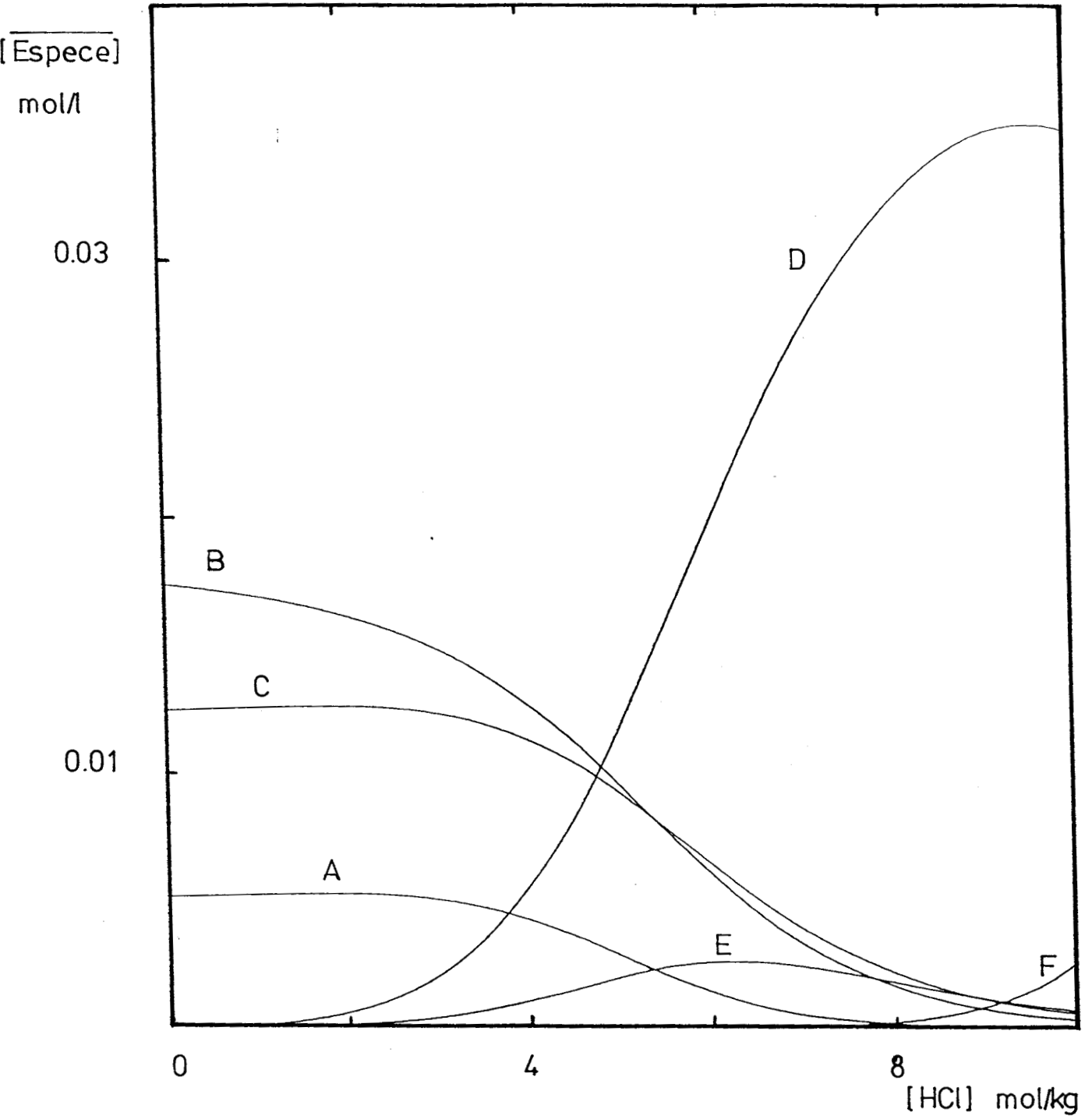


Figure II.18 : voir fig. II.16, mais avec TIOA,HCl 0.04 M  
 A :  $(\text{TIOA},\text{HCl},\text{H}_2\text{O})_2$  ; B :  $\text{TIOA},\text{HCl},2\text{H}_2\text{O}$  ; C :  $\text{TIOA},\text{HCl},\text{H}_2\text{O}$   
 D :  $\text{TIOA},2\text{HCl},2\text{H}_2\text{O}$  ; E :  $(\text{TIOA},\text{HCl},\text{H}_2\text{O})_2\text{HCl}$  ; F :  $\text{TIOA},3\text{HCl}$

## **CHAPITRE III**

**EXTRACTION DU CUIVRE ET DU COBALT  
EN MILIEU CHLORURE AUTRE QUE  
L'ACIDE CHLORHYDRIQUE**

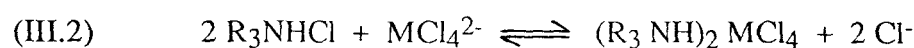
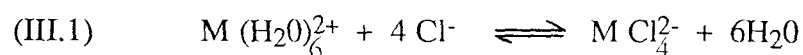
## INTRODUCTION

Les sels de trialkylamines de haut poids moléculaire ont des propriétés comparables à celles des résines échangeuses d'anions de point de vue réactivité et sélectivité vis-à-vis des différents métaux. Ils trouvent ainsi une bonne part de leur champ d'application dans l'extraction par solvant des métaux sous forme de chlorocomplexes (  $MCl_4^{2-}$  par exemple ).

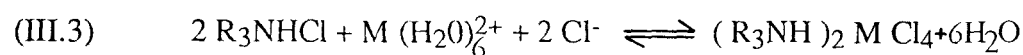
La plupart des travaux utilisant les différentes classes d'extractants, allant de l'amine primaire à quaternaire, montrent que le taux d'extraction des métaux varie considérablement avec la teneur du milieu en ions chlorures [ 68 à 77 ].

A ce propos, on peut citer les travaux de Sato [ 71,73,75,78 ] sur le système TOA - HCl -  $MCl_2$  (  $M = Co, Cu, Mn, Zn$  et  $Cd$  ) et ceux de Fischer *et al* [ 79,80 ] sur le système TOA/ou Aliquat 336 - HCl -  $M$  (  $M = Co, Cu, Fe, Zn, Cd$  et  $In$  ) et les travaux de Seeley *et al* [ 77 ] sur 63 métaux en milieu LiCl et HCl utilisant les quatre classes d'amines (primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire). On peut aussi relever l'étude des systèmes  $CoCl_2 - LiCl$  et  $NiCl_2 - R_3NHCl$  effectuées respectivement par Good et Holland [ 76 ] et Brooks et Rosenbaum [ 68 ].

L'extraction des métaux par les amines est supposée se faire par échange d'anions. Le mécanisme d'extraction souvent proposé est alors exprimé comme suit [ 75 ]



mais on peut également directement écrire :



Comme le mécanisme est le même pour tous les métaux, leur extraction respective ne dépendra que de la différence de stabilité des complexes métalliques et de la capacité de transformation des complexes initialement octaédriques  $M (H_2O)_6^{2+}$  en complexes tétraédriques [ 82 ] en considérant les équilibres III.2 ou III.3.

L'équilibre III.2 montre l'association du chlorocomplexe métallique chargé négativement  $MCl_4^{2-}$  avec 2 cations de trialkylamine  $R_3NH^+$  pour donner des espèces neutres extraites. Par exemple, dans le cas du cobalt et du cuivre plusieurs auteurs [ 76-83 ] plaident pour ce mécanisme III.2 en s'appuyant sur des études des spectres d'absorption des phases organiques chargées et qui montrent une correspondance parfaite avec le spectre caractéristique du complexe tétracoordonné  $MCl_4^{2-}$  en phase aqueuse.

A l'inverse, Brooks et Rosenbaum [ 68 ] ainsi que Sato [ 75 ] indiquent que la formation d'un tel complexe anionique  $MCl_4^{2-}$  n'est pas indispensable pour entraîner l'extraction du métal, puisque sa formation n'apparaîtrait que pour des concentrations fortes en chlorures. Ils se basent aussi sur les spectres d'absorption qui mettent en évidence la forme tétracoordonnée des complexes en phase organique tandis que dans la phase aqueuse le métal est presque exclusivement sous sa forme hexacoordinnée  $Co(H_2O)_6^{2+}$  et  $Cu(H_2O)_6^{2+}$ . Ces informations sont en accord avec le mécanisme d'extraction suivant la réaction III.3.

### Contenu du chapitre

Dans ce chapitre nous nous intéresserons essentiellement à l'étude de l'extraction du cobalt en milieu chlorure de nickel, à celle du cuivre en milieu chlorure de lithium ainsi qu'à la séparation du cuivre en présence de chlorure de cobalt.

Le but est d'améliorer et de généraliser le modèle proposé antérieurement au sein du laboratoire [ 49 ] pour l'extraction du cobalt et du cuivre par le chlorure de tri-isooctylammonium en milieu chlorure. Le modèle retenu auparavant ne tenait pas compte des équilibres impliquant l'extractant seul [ voir conclusion chap. II ] tels que l'association et l'hydratation du sel d'amine, ni du nombre réel de molécules d'eau  $j$  liées à chaque complexe métallique formé en phase organique :  $(R_3NHCl)_i MCl_2 (H_2O)_j$ .

Tous ces paramètres peuvent influencer le mécanisme d'extraction et risquent de modifier les prévisions d'extraction. Il s'agit donc de les introduire dans les modèles d'extraction du cuivre et du cobalt bâtis antérieurement et de voir dans quelle mesure ceux-ci sont à remettre en cause.

Les isothermes de partage expérimentales obtenues par contact de solutions synthétiques seront exploitées par des programmes de modélisation et d'affinement afin de déterminer les constantes de stabilité des complexes formés et de restituer par le calcul et avec la plus grande fidélité les isothermes de partage expérimentales.

Dans un premier temps, nous rappellerons sommairement le principe des programmes ( GMODEX et AFFINEX ) utilisés dans ce travail et mis au point antérieurement au laboratoire.

## I. PROGRAMMES GMODEX ET AFFINEX

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 bilan matière.

Sur un plan pratique, les données suivantes devront être apportées au modèle :

- (i) les valeurs des constantes d'équilibre ( ou constantes de stabilité ) qui caractérisent chacun des équilibres
- (ii) les coefficients d'interaction physique à introduire dans le calcul des coefficients d'activité
- (iii) les concentrations des divers constituants.

Les paramètres (i) et (ii) peuvent être recherchés dans la littérature, mais ces renseignements bibliographiques sont souvent limités et ne permettent d'y trouver tous ceux dont on a besoin pour la modélisation. Pour déterminer les constantes et coefficients inconnus, on a recours au programme d'affinement (AFFINEX) qui permet de calculer les valeurs de ces constantes et paramètres qui conduisent à des résultats calculés qui s'accordent le mieux avec des données expérimentales réputées fiables.

La prédiction de la composition des phases à l'équilibre pour des équilibres chimiques et des interactions connues est possible à l'aide du programme de simulation ( GMODEX ).

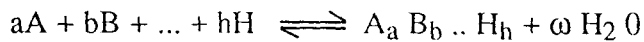
## I.1. Les bases théoriques

### I.1.1. 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. Les concentrations de tous ces constituants sont indépendantes les unes des autres, au sens mathématique.

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



Les coefficients stoechiométriques  $a, b, c \dots \omega$  pouvant être  $\geq$  ou  $< 0$ .

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 en partie, au cours de la réaction, se retrouvent dans le  $\omega H_2O$ .

Exemple : équilibre de formation du complexe  $(R_3NHCl)_3 CoCl_2 (H_2O)$



les espèces surlignées appartiennent à la phase organique.

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

$$(III.4) \quad \beta_T = \frac{\{A_a B_b \dots H_h\} \{H_2O\}^\omega}{\{A\}^a \{B\}^b \dots \{H\}^h}$$

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  $\overline{(R_3NHCl)_3 CoCl_2 (H_2O)}$ , l'expression de cette constante thermodynamique de formation s'écrit :

$$\beta_T \overline{(R_3NHCl)_3 CoCl_2 (H_2O)} = \frac{\{ \overline{(R_3NHCl)_3 CoCl_2 H_2O} \} \{ H_2O \}^5}{\{ \overline{Co (H_2O)_6^{2+}} \} \{ Cl^- \}^2 \{ \overline{R_3NHCl} \}^3}$$

Etant donné que les équations de conservation de matière mettent en jeu des concentrations, les constantes thermodynamiques sont converties en constantes  $\beta$  exprimées en concentrations [ ] (mole /kg d'eau)

$$(III.5) \quad \beta = \frac{[A_a B_b \dots H_h]}{[A]^a [B]^b \dots [H]^h} = \frac{\gamma_A^a \gamma_B^b \dots \gamma_H^h}{\gamma_{A_a B_b \dots H_h} \{H_2O\}^\omega} \beta_T$$

$\gamma_J$  : coefficient d'activité de l'espèce ou constituant J.

En reprenant l'exemple de  $(R_3NHCl)_3CoCl_2(H_2O)$ , la constante de concentration s'écrit:

$$\beta \frac{\overline{(R_3NHCl)_3CoCl_2(H_2O)}}{\gamma_{(R_3NHCl)_3CoCl_2(H_2O)} \{H_2O\}^5} = \frac{\gamma_{Co^{2+}} \gamma_{Cl^-}^2 \gamma_{R_3NHCl}^3}{\beta_T \overline{(R_3NHCl)_3CoCl_2(H_2O)}} \beta_T \overline{(R_3NHCl)_3CoCl_2(H_2O)}$$

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 considèrera 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  $\overline{(R_3NHCl)_3CoCl_2(H_2O)}$  devient :

$$\beta \overline{(R_3NHCl)_3CoCl_2(H_2O)} = \gamma_{Co^{2+}} \gamma_{Cl^-}^2 \{H_2O\}^{-5} \beta'_T \overline{(R_3NHCl)_3CoCl_2(H_2O)}$$

(  $\beta'_T$  inclut les coefficients d'activité des espèces organiques )

### I.1.2. 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 [ 84 ]. Parmi elles, il a été retenu la représentation de Bromley [ 64,85 ] 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.

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

$$(III.6) \quad \log \gamma_J = \frac{-A\gamma \sum Z_J^2 I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + \sum \dot{B}_{JK} \bar{Z}_{JK}^2 [K]$$

avec  $\bar{Z}_{JK}$  : charge moyenne de J et K

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

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

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

[ K ] : molalité des espèces ou constituants 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  $\phi$

$$(III.7) \quad \ln \{ H_2O \} = - \frac{\sum [ J ]}{55,5} \phi$$

$$\text{avec } \frac{1-\phi}{\ln 10} = A\gamma \frac{|Z_+ Z_-| I^{1/2}}{3} \sigma - (0,06+0,6 B) \frac{|Z_+ Z_-| I}{2} \Psi - B \frac{I}{2}$$



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

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

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

$$|Z_+ Z_-| = \sum Z_J^2 [J]$$

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

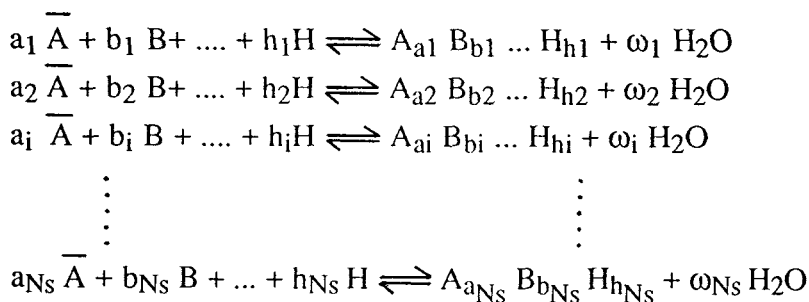
Les avantages de ce modèle sont le nombre réduit de paramètres à ajuster et la possibilité de déterminer des valeurs de  $B_{JK}$  introuvables dans la littérature, à partir des paramètres individuels ( $B_{JK} = B_J + B_K + \delta_J \delta_K$ ).

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.

### 1.1.3. Equations de conservation de matière

La condition de conservation de matière 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  $A_{a_i} B_{b_i} \dots H_{h_i}$  appartenant à la phase organique n'ont pas été surlignées.

La concentration des espèces de type  $A_{a_i} B_{b_i} \dots H_{h_i}$  s'écrit en utilisant l'équation III.5 :

$$C_i = [ A_{a_i} B_{b_i} \dots H_{h_i} ] = \beta_i [ \overline{A} ]^{a_i} [ B ]^{b_i} \dots [ H ]^{h_i}$$

$$\text{ou } \overline{C}_i = [ A_{a_i} B_{b_i} \dots H_{h_i} ] = \beta_i [ \overline{A} ]^{a_i} [ \overline{B} ]^{b_i} \dots [ \overline{H} ]^{h_i}$$

selon que l'espèce est aqueuse ou organique.

Les équations de conservation de matière peuvent alors s'écrire :

$$(III.8) \quad \begin{aligned} q_A &= \overline{v} [ \overline{A} ] + m \sum_{i=1}^{N_{CA}} a_i C_i + \overline{v} \sum_{i=N_{CA}+1}^{N_S} a_i \overline{C}_i \\ q_B &= m [ B ] + m \sum b_i C_i + \overline{v} \sum b_i \overline{C}_i \\ q_H &= m [ H ] + m \sum h_i C_i + \overline{v} \sum h_i \overline{C}_i \end{aligned}$$

où  $N_{CA}$  = nombre d'espèces aqueuses

$m$  = masse d'eau en kg

$\overline{v}$  = volume de phase organique en  $\text{dm}^3$

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

$[ \overline{ \ } ]$  = concentration d'un composant organique à l'équilibre, en moles/ $\text{dm}^3$

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

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

$q_X$  = nombre de moles du constituant X dans le système, connu à partir de la composition de l'alimentation c'est-à-dire :  $q_X = mX_{T_i} + \overline{v}\overline{X}_{T_i}$

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

## I.2. Les programmes

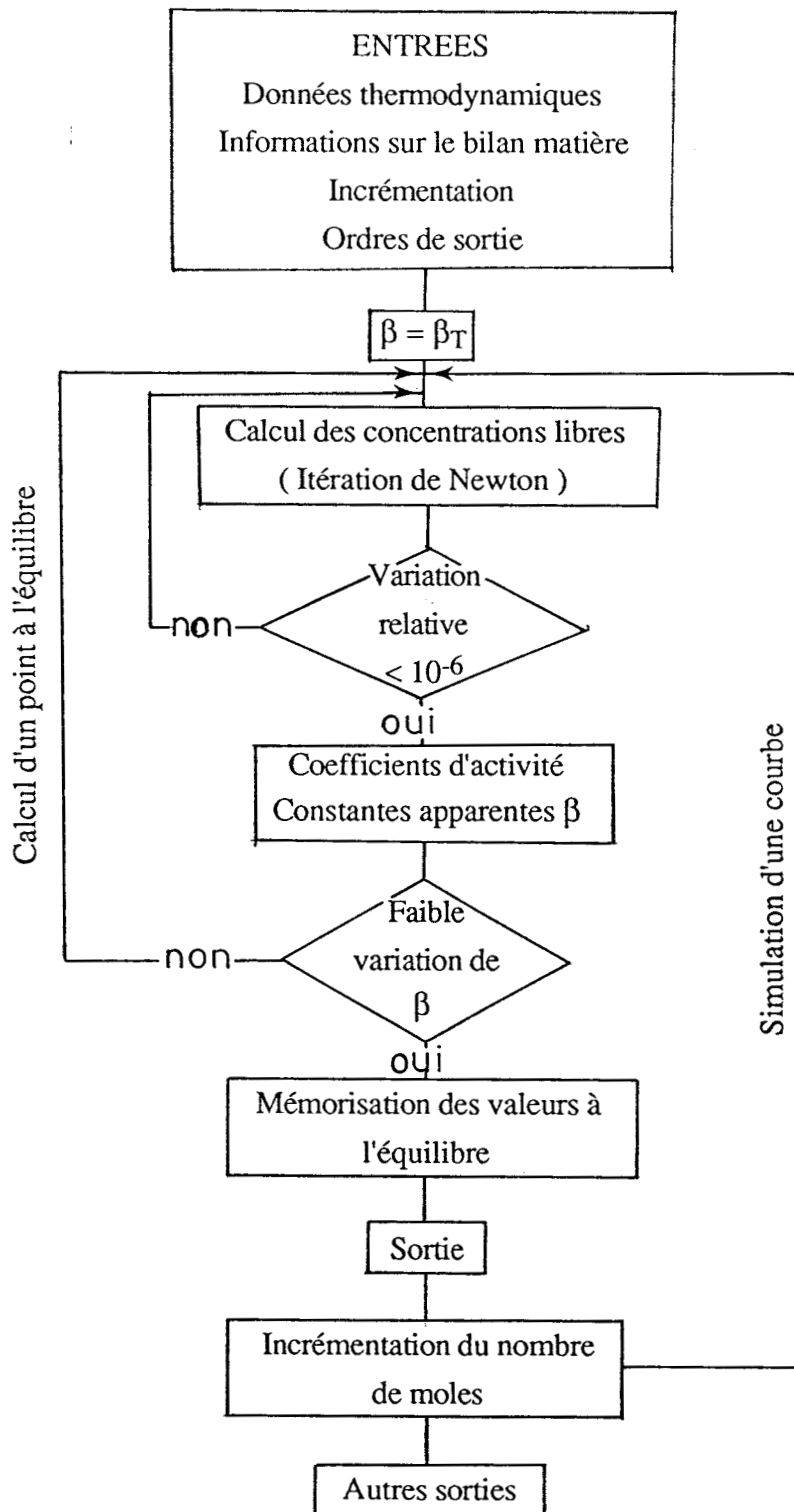
Les programmes de calcul ont été développés sur la base des équations III.4 à III.8.

a) pour la simulation des isothermes d'extraction (prévisions) pour un modèle déjà défini : programme GMODEX

b) pour l'affinement des paramètres inconnus du modèle ( constantes de stabilité, coefficients d'interaction) à partir de données expérimentales : programme AFFINEX.

### I.2.1. GMODEX

La figure suivante représente l'organigramme du programme. Il consiste en différents blocs décrits brièvement ci-après.



Organigramme du programme GMODEX

### I.2.1.a. Entrées

Les données nécessaires à une simulation sont introduites sous une forme très générale telle qu'elle puisse être applicable à une large variété de problèmes.

#### . Données thermodynamiques

Le premier groupe de données concerne les informations sur les constituants, les espèces et la thermodynamique :

- le nombre de constituants, leur charge, nombre d'hydratation et phase de définition.
- le nombre d'espèces  $N_S$ , les coefficients stoechiométriques  $a, b, h, \dots, \omega$ , pour définir ces espèces (équation III.4) et constantes thermodynamiques de stabilité (équation III.5).
- la matrice des  $(N_C + N_S) \times (N_C + N_S)$  coefficients d'interaction entre entités chimiques. Pour rendre le modèle plus simple, il est possible d'imposer le même coefficient d'interaction à plusieurs paires ion-ion ou ion-molécule.

#### . Informations de bilan matière

Elles comprennent :

- la masse d'eau  $m$  (kg) et le volume de phase organique  $\bar{v}$  ( $\text{dm}^3$ ). Ces quantités peuvent être exprimées dans n'importe quelle unité commode.
- les concentrations totales des constituants dans les 2 phases (en moles/kg d'eau pour les constituants aqueux et en moles/ $\text{dm}^3$  pour les organiques).

#### . Incrémentation

Pour simuler une courbe complète, on introduit une incrémentation, pas à pas, aux valeurs du bilan matière. L'incrémentaion peut être appliquée :

- aux concentrations totales des constituants,
- en ajoutant des constituants aqueux ou organiques, caractérisés par leurs concentrations, masses ou volume; la dilution est alors prise en compte.

#### . Ordres de sortie

Ces ordres permettent de fixer quelle courbe sera tracée. Pour abscisse et ordonnée on peut choisir parmi :

- les volumes ou masses ajoutés

- une combinaison linéaire des concentrations à l'équilibre (espèces et constituants) en introduisant une série de  $N_C + N_S$  coefficients qui sont multiplicateurs des concentrations à l'équilibre :

- une combinaison linéaire d'activités
- les coefficients d'activité
- l'activité de l'eau
- la force ionique
- le coefficient osmotique
- le nombre de moles d'un constituant
- le coefficient de partage
- le logarithme de ces valeurs.

Il est possible de superposer des points expérimentaux. On a ainsi un outil efficace pour la recherche du modèle le plus probable.

#### I.2.1.b. Calcul des concentrations à l'équilibre et des constantes de stabilité

Généralement, les concentrations libres des  $N_C$  constituants sont les inconnues du système des équations de bilan III.8. La solution de ce système d'équations non linéaires est trouvée en employant la procédure itérative de Newton.

#### I.2.1.c. Autres possibilités de sortie

A la fin de chaque simulation, le programme peut accomplir des tâches complémentaires proposées à l'opérateur dans un menu :

- calcul et tracé d'autres courbes, à l'aide des concentrations à l'équilibre mémorisées
- mémorisation des graphiques
- superposition de points expérimentaux
- impression ou mémorisation des coordonnées correspondant à un tracé
- modification des paramètres du modèle et du bilan matière pour reprendre une nouvelle simulation.

#### I.2.2. Programme AFFINEX

Ce programme est destiné à établir le modèle thermodynamique par ajustement de ces paramètres inconnus. En d'autres termes il permet de calculer tous les paramètres inconnus tels que les constantes de stabilité et les coefficients d'interaction.

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  $y_{calc_i}$ . 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

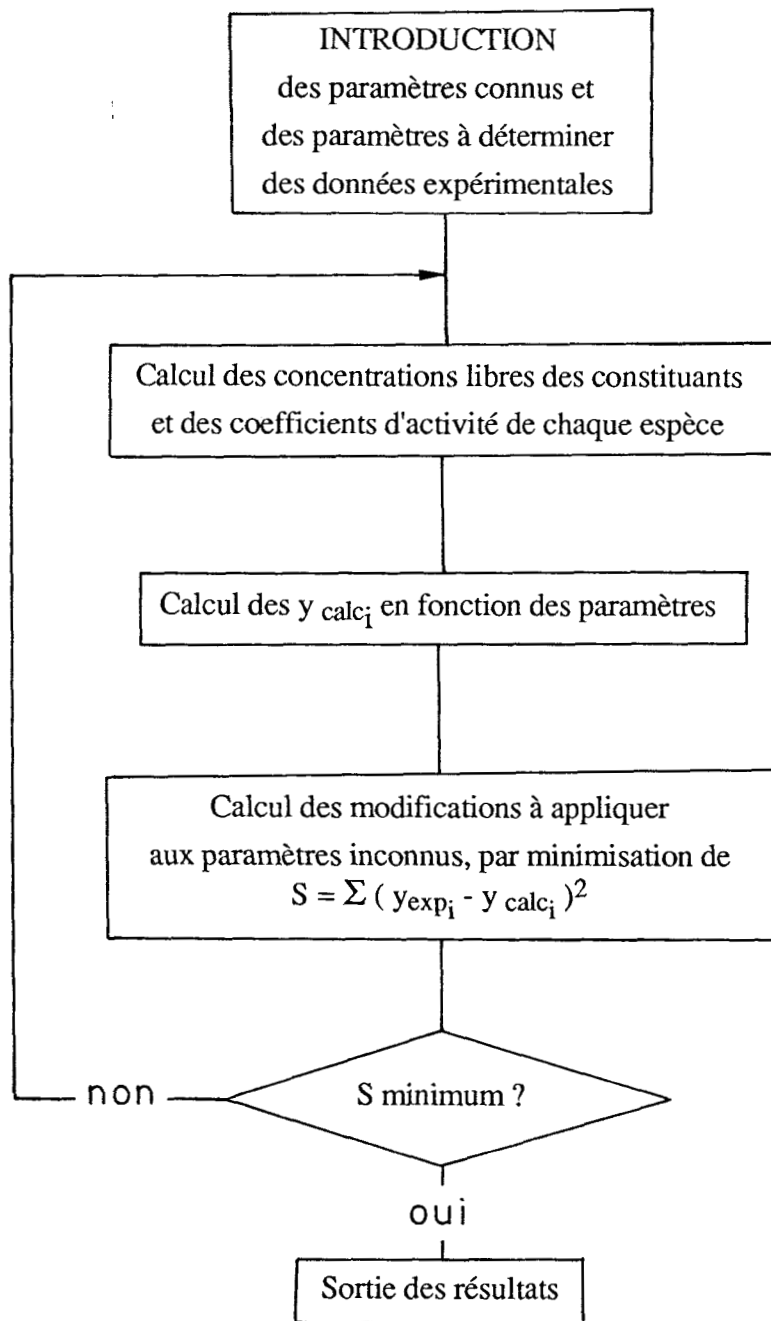
$$(III.9) S = \sum_{i=1}^{N_p} (y_{exp_i} - y_{calc_i})^2 = \text{minimum}$$

$N_p$  = nombre de points expérimentaux

$y_{exp_i}$  = quantité à l'équilibre mesurée

$y_{calc_i}$  = valeur correspondante calculée

La structure du programme AFFINEX est donnée par l'organigramme ci-après :



La somme  $S$  est minimisée par l'intermédiaire du calcul des dérivées 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 plausible.

### I.2.2.1. Mise en oeuvre du programme AFFINEX

#### A. Entrées

##### \* Paramètres thermodynamiques

Ces paramètres identiques à ceux décrits en I.2.1.a. 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.

##### \* Points expérimentaux et bilan matière

Il est commode, dans la mesure du possible, 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  $y_{exp\ i}$
- l'abscisse  $x_{exp\ i}$
- le nombre total de moles de chaque constituant.

#### B. Sorties

Le résultat le plus important est l'écart-type sur la variable d'affinement

$$(III.10) \quad s = \left( \frac{S}{N_p - N_r} \right)^{1/2}$$

$N_r$  nombre de paramètres déterminés

$N_p$  nombre de points expérimentaux

Autres sorties :

- valeurs numériques des paramètres fixés et affinés

- valeur de la reliabilité  $R = \left( \frac{S}{\sum y_{exp\ i}^2} \right)^{1/2} \times 100$  qui s'exprime en %.

C'est en quelque sorte un écart-type relatif, très utile pour comparer des affinements dont les mesures expérimentales diffèrent fortement.



- tracé des points expérimentaux et de la courbe calculée pour illustrer leur adéquation.

## II. PARTIE EXPERIMENTALE

### \* Produits et solutions

**TIOA,HCl** ; le chlorhydrate de TIOA est préparé comme décrit dans le chapitre précédent ( Chap. II, paragraphe II.1 ). Le TIOA,HCl est alors dilué dans le solvant (xylène, Solvesso 150 ou le diluant industriel) pour les différentes concentrations désirées en extractant allant de 0,1 à 0,4 M.

**Xylène** ; Fluka

**Solvesso 150** ; fourni par ESSO

**CoCl<sub>2</sub>,6 H<sub>2</sub>O** et **CuCl<sub>2</sub>,2 H<sub>2</sub>O** ; p.a. Merck. Les solutions de CoCl<sub>2</sub> et CuCl<sub>2</sub> sont préparées par dilutions dans l'eau distillée ( 50 ou 100 g/l )

**NiCl<sub>2</sub>, 6 H<sub>2</sub>O** et **LiCl** ; p.a., Merck sont utilisés sous leur forme solide

**NH<sub>4</sub>SCN** ; p.a., Merck. solution à 50 % dans l'eau

**EDTA (0,1 M)** ; p.a., Merck

**P.A.R.** (pyridyl-2-azo)-4-résorcinol ; p.a. indicateur pour les dosages complexométriques

**Tampon acétate** ; préparé à partir de l'acide acétique et de l'acétate de sodium dans un rapport équimolaire.

### \* Extraction du cuivre et du cobalt

Pour un niveau donné en NiCl<sub>2</sub> (ou LiCl), une quantité de ce dernier est introduite dans un tube à centrifuger de 50 ml, additionnée d'une masse de la solution de Co<sup>++</sup> (ou Cu<sup>++</sup>) et complétée par de l'eau distillée pour avoir une phase aqueuse totale d'environ 10 ml. Après dissolution complète de NiCl<sub>2</sub> (ou LiCl), 10 ml de TIOA,HCl (0,4 ou 0,1 M) sont ajoutés ( volume aqueux = volume organique ).

Pour l'extraction du cuivre en milieu chlorure de cobalt, on procédera de la même façon : ici la phase aqueuse contient le mélange (Cu<sup>++</sup> + Co<sup>++</sup>).

Toutes les prises des produits mis en contact sont faites par pesée, d'où la mesure préalable des densités relatives à chacune des solutions. Celles-ci sont effectuées à l'aide du densimètre ( DMA 02C ). Les contacts des 2 phases sont effectuées dans une enceinte thermostatée à 25°C à l'aide d'un agitateur "AGITELEC" pendant 15 min. Le mélange est alors centrifugé et les deux phases sont séparées.

\* Procédure analytique

. Cobalt en milieu  $\text{NiCl}_2$

Les dosages du cobalt sont effectués directement sur la phase organique à l'aide du spectrophotomètre d'absorption UV-visible VARIAN DMS 90 à une longueur d'onde = 622 nm.

Dans une fiole de 50 ml, on introduit une masse équivalente à 0,2 ml de la phase organique (de densité connue), à laquelle on ajoute 10 ml de la solution  $\text{NH}_4\text{SCN}$  complexante du cobalt [  $(\text{NH}_4)_2 \text{Co} (\text{SCN})_4$  ] additionnée de 30 ml d'acétone pour intensifier la coloration, et on complète au trait par l'eau distillée.

Un étalonnage préalable a permis de définir la zone de concentration de travail avec une prise adéquate de phase organique. Le nickel n'interfère à aucun niveau sur les dosages. La quantité de cobalt restant dans la phase aqueuse est alors obtenue par bilan.

A noter que ces dosages du cobalt ont été vérifiés par spectrométrie d'émission par plasma ICP (ARL 3510). Le cobalt contenu dans la phase organique est réextrait par un excès de phase aqueuse (volume aqueux = 50 x volume organique). La longueur d'onde de travail est de 237.862 nm. Les résultats ainsi obtenus coïncident bien avec ceux des dosages spectrophotométriques.

. Cuivre en milieu  $\text{LiCl}$ .

Les dosages du cuivre en milieu  $\text{LiCl}$  sont suivis par spectrométrie d'émission ICP ( $\lambda_{\text{Cu}} = 324.754 \text{ nm}$ ) sur les phases aqueuses de réextraction du  $\text{Cu}^{++}$ . D'autres dosages sont effectués directement sur la phase aqueuse de contact.

Cependant la viscosité de ces dernières solutions varie considérablement pour des niveaux élevés en  $\text{LiCl}$  ce qui influe sur la qualité des analyses. La validité de ces dosages est alors vérifiée à l'aide des méthodes d'analyses complexométriques par EDTA. Les dosages du cuivre par EDTA sont effectués dans le milieu tampon d'acétate en présence du PAR comme indicateur. Ces dosages ont permis de surmonter les problèmes de viscosité des solutions passées à l'ICP.

. Cuivre en présence du cobalt

Le cuivre et le cobalt sont dosés simultanément à l'aide de l'ICP sur le même échantillon, à leurs longueurs d'ondes les plus intenses ( $\lambda_{\text{Cu}} = 324.754 \text{ nm}$  et  $\lambda_{\text{Co}} = 237.862 \text{ nm}$ ) et pour lesquelles il n'y a pas d'interférence de l'un sur l'autre. Pour avoir plus de précision sur les dosages, 2 standards (étalons) sont intercalés lors des analyses entre 2 ou 3 échantillons, ce qui permettra de tenir compte des fluctuations de la torche s'il y a lieu.

### . Dosage de l'eau organique

Les dosages de l'eau extraite dans la phase organique chargée de métal sont réalisés par coulométrie associée à la méthode de KARL-FISCHER [ 62 ] décrite au chap. II, paragraphe II.1.

## III. EXTRACTION DU COBALT EN MILIEU CHLORURE DE NICKEL

Plusieurs études [ 10,68,78,87,88 ] montrent que le nickel ne forme pas de complexes  $MCl_4^-$  anioniques avec les ions chlorures [ 68 ] et par conséquent ne sera extrait par le chlorhydrate d'amine que dans des proportions très négligeables, comme le montre la figure III.1. Cette dernière indique qu'avec [ TIOA,HCl ] = 0,55 M et pour un niveau  $NiCl_2$  allant jusqu'à saturation de la solution aqueuse, le taux d'extraction du nickel est très faible, de l'ordre de 0,15 % [ 68 ].

Cette différence de propriété rend possible une extraction de certains métaux ( cobalt, cuivre, manganèse ... ) en présence de chlorure de nickel.

Les amines tertiaires sont habituellement utilisées car leurs homologues quaternaires, plus efficaces, sont cependant moins sélectives vis-à-vis du nickel.

### . Résultats

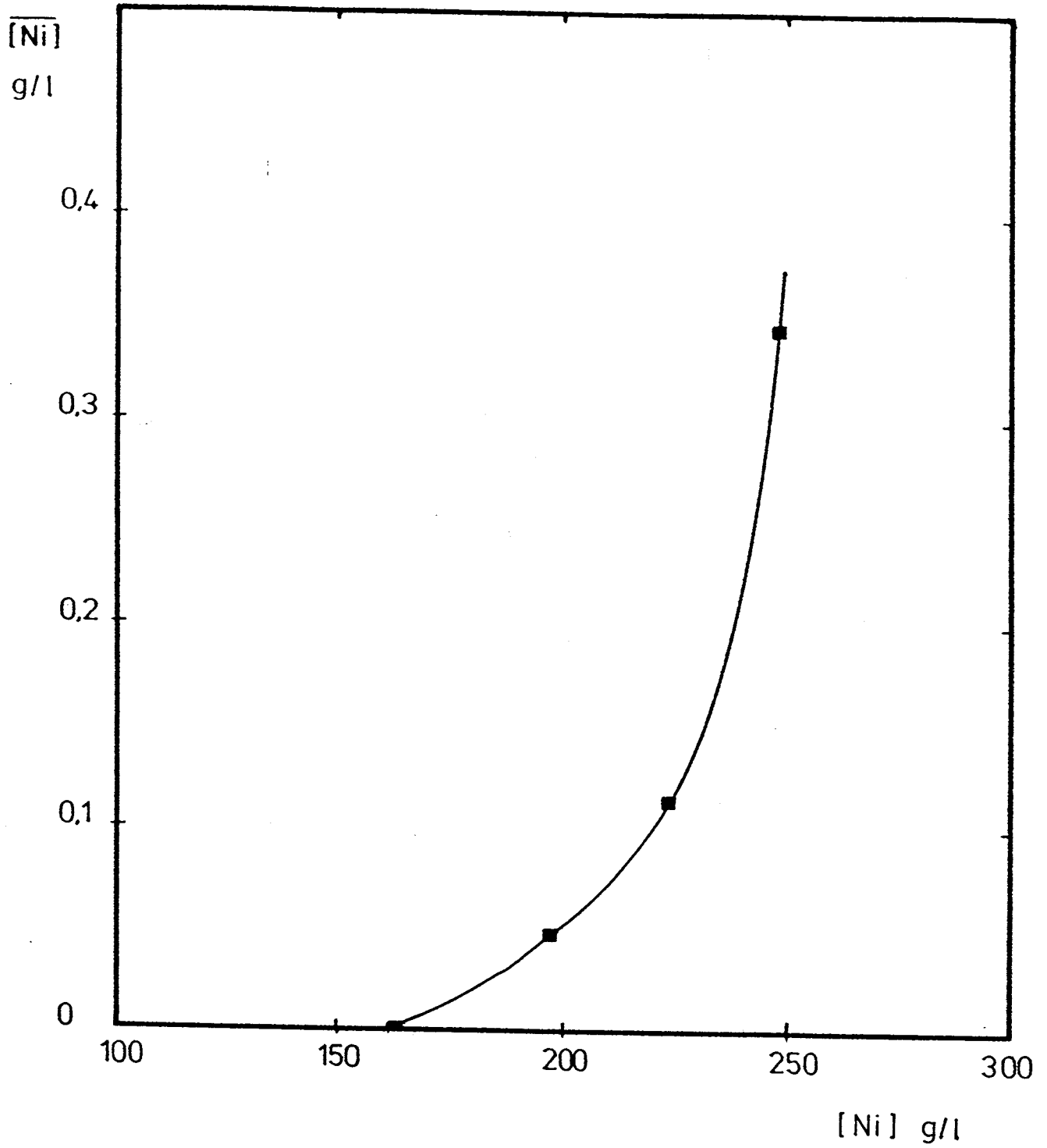
Les points expérimentaux se présentent essentiellement sous la forme d'isotherme de partage, c'est-à-dire du tracé de la concentration totale du métal en phase organique en fonction de sa concentration totale en phase aqueuse. Chaque niveau chlorure caractérise une isotherme le long de laquelle varie la quantité totale introduite en cobalt. A partir de ces données, on peut accéder aux coefficients de partage ou au rendement de l'extraction. La composition de la phase aqueuse est exprimée en molalité (mole/kg d'eau) et celle de la phase organique en mole/litre (voir partie expérimentale II).

Il est tout d'abord utile de rappeler les résultats concernant les chlorocomplexes du cobalt obtenus antérieurement [ 49 ]. La figure III.2 représente la répartition de ces complexes en fonction de la molalité en acide chlorhydrique, les points expérimentaux étant ceux de Zeltmann *et al* [ 89 ]. C'est l'affinement sur la base de notre modèle des constantes de stabilité des chlorocomplexes, regroupées dans le tableau III.1, qui permet d'obtenir les courbes

calculées qui y sont représentées. Il est intéressant de constater qu'une concentration appréciable en  $\text{CoCl}_4^{2-}$  n'apparaît que vers  $[\text{Cl}^-] = 7 \text{ m}$ . Si le mécanisme d'extraction du cobalt était bien celui correspondant aux réactions III.1/III.2 on ne devrait observer aucune extraction du cobalt en deçà d'une molalité de 7 en chlorure. Les degrés d'hydratation des chlorocomplexes qui apparaissent dans le tableau III.1 résultent des mesures de Zeltmann qui, par RMN, ont suivi à la fois les  $\text{Cl}^-$  et les  $\text{H}_2\text{O}$  liés au cobalt.

| $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ | $\text{Cl}^-$ | Deshydratation ( $\omega$ ) | ESPECES                               | $\log \beta_T$ |
|--|---------------|-----------------------------|---------------------------------------|----------------|
| 1                                      | 1             | 1                           | $\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})_5^+$ | - 0,34         |
| 1                                      | 2             | 4                           | $\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ | - 3,24         |
| 1                                      | 3             | 5                           | $\text{CoCl}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ | - 6,07         |
| 1                                      | 4             | 6                           | $\text{CoCl}_4^{--}$                  | - 8,64         |

Tableau III.1 : Les constantes thermodynamiques de stabilité des chlorocomplexes du cobalt et leur stoechiométrie.



**Figure III.1 :** Extraction du nickel d'une solution de chlorure de nickel par la TIOA (0.55 M) dans le xylène [68]

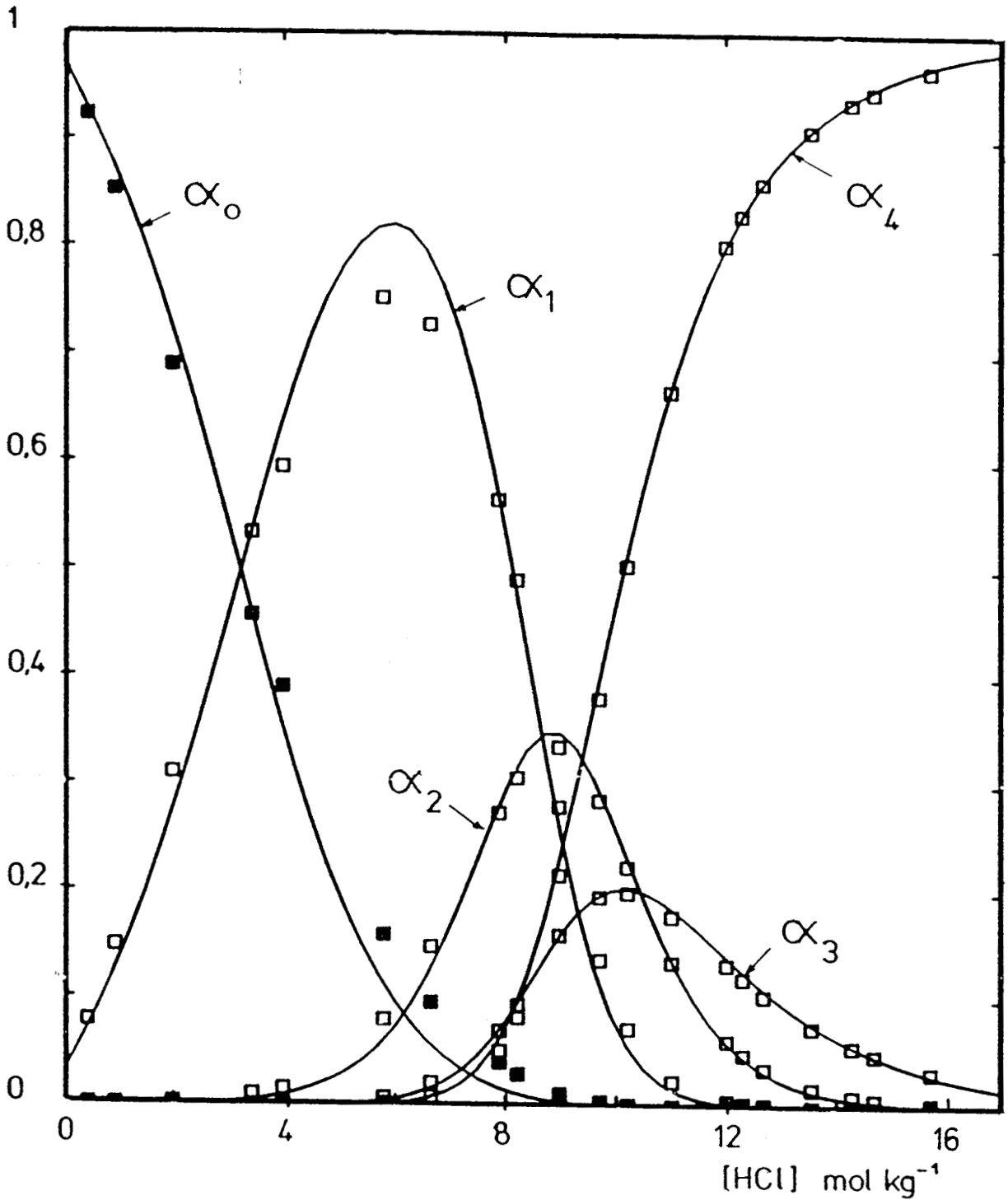


Figure III.2. Abondances relatives  $\alpha_i = \frac{[\text{CoCl}_i^{(2-i)}]}{[\text{Co}]_T}$  des chlorocomplexes

du cobalt en fonction de la concentration en acide chlorhydrique.

□ : points expérimentaux [ 89 ]

— : courbes calculées avec notre modèle thermodynamique [ 49 ]

### Etablissement du modèle

La modélisation de l'extraction du cobalt a été conduite à partir des isothermes de partage en milieu  $\text{NiCl}_2$  et des mesures correspondantes de concentration en  $\text{H}_2\text{O}$  dans la phase organique.

La recherche du meilleur modèle est effectuée :

- a) avec les constantes précédentes des chlorocomplexes  $\text{CoCl}_n^{2-n}$ ,
- b) en fixant les constantes d'équilibre relatives à l'association et à l'hydratation de l'extractant,
- c) en introduisant comme hypothèse initiale pour les espèces extraites, les entités  $\text{R}_3\text{NHCl}, \text{CoCl}_2; (\text{R}_3\text{NHCl})_2\text{CoCl}_2; (\text{R}_3\text{NHCl})_3\text{CoCl}_2$  déjà mises en évidence antérieurement .

d) en jouant sur le nombre de moles de  $\text{H}_2\text{O}$  liées aux espèces précédentes

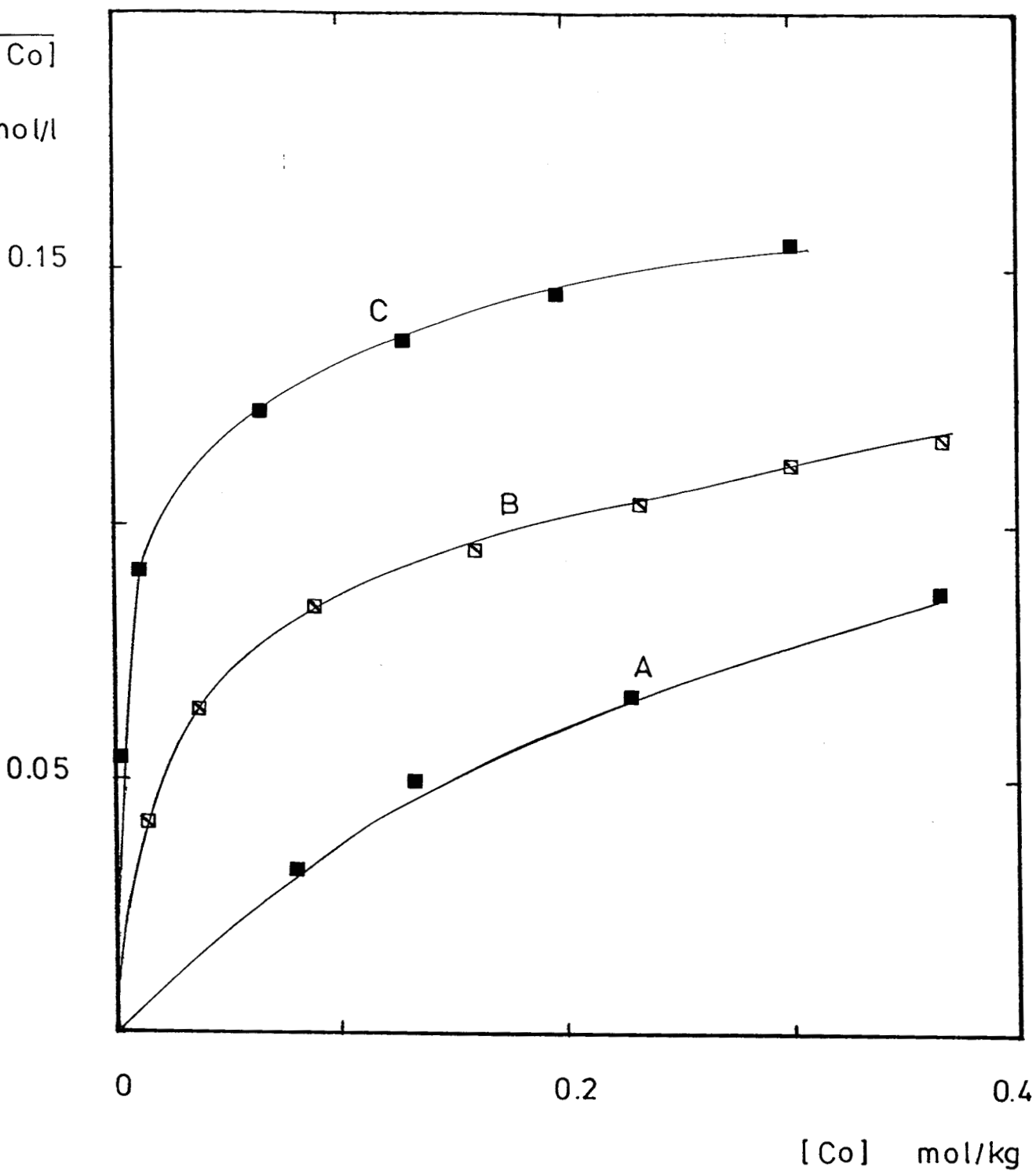
e) en fixant les coefficients d'interaction aux valeurs de Bromley pour  $\text{Ni}^{2+}/\text{Cl}^-$  et  $\text{Co}^{2+}/\text{Cl}^-$  et en affinant l'interaction entre  $\text{Ni}^{2+}$  et les chlorocomplexes  $\text{CoCl}_n^{2-n}$  anioniques. Ajoutons qu'il est nécessaire de procéder à une réduction du nombre de coefficients d'interaction. Il devrait en effet y avoir autant de coefficients que de paires d'ions différentes. Pour simplifier, on considère que les interactions engageant des entités apparentées sont les mêmes, c'est-à-dire que :

$$B_{\text{Co}/\text{Cl}} = B_{\text{CoCl}/\text{Cl}} = B_{\text{CoCl}_2/\text{Cl}} = B_{\text{Co}/\text{CoCl}_2} = B_{\text{Co}/\text{CoCl}_3} = B_{\text{Co}/\text{CoCl}_4} \dots$$

$$B_{\text{Ni}/\text{CoCl}_2} = B_{\text{Ni}/\text{CoCl}_3} = B_{\text{Ni}/\text{CoCl}_4}$$

(les charges sont omises pour simplifier l'écriture).

Des affinements successifs ont conduit au modèle du tableau III.2 qui restitue au mieux les données expérimentales. Il y correspond les figures III.3 et III.4, respectivement pour  $\text{TIOA}, \text{HCl}$  0,4 et 0,1 M, avec pour diluant le solvant industriel. Il faut noter que la prise en compte de l'association de l'extractant conduit à écarter l'espèce  $\text{R}_3\text{NHCl}, \text{CoCl}_2$  qui, bien que mineure, avait pu être détectée antérieurement [ 49 ].



**Figure III.3 :** Isothermes d'extraction expérimentales du cobalt en milieu  $\text{NiCl}_2$  par la  $\overline{\text{TIOA, HCl}}$  0.399 M (diluant industriel)  
 $\text{NiCl}_2$  : A 1.70 m ; B 2.55 m ; C 3.4 m  
 — : courbes calculées à partir du modèle retenu au tableau III.2



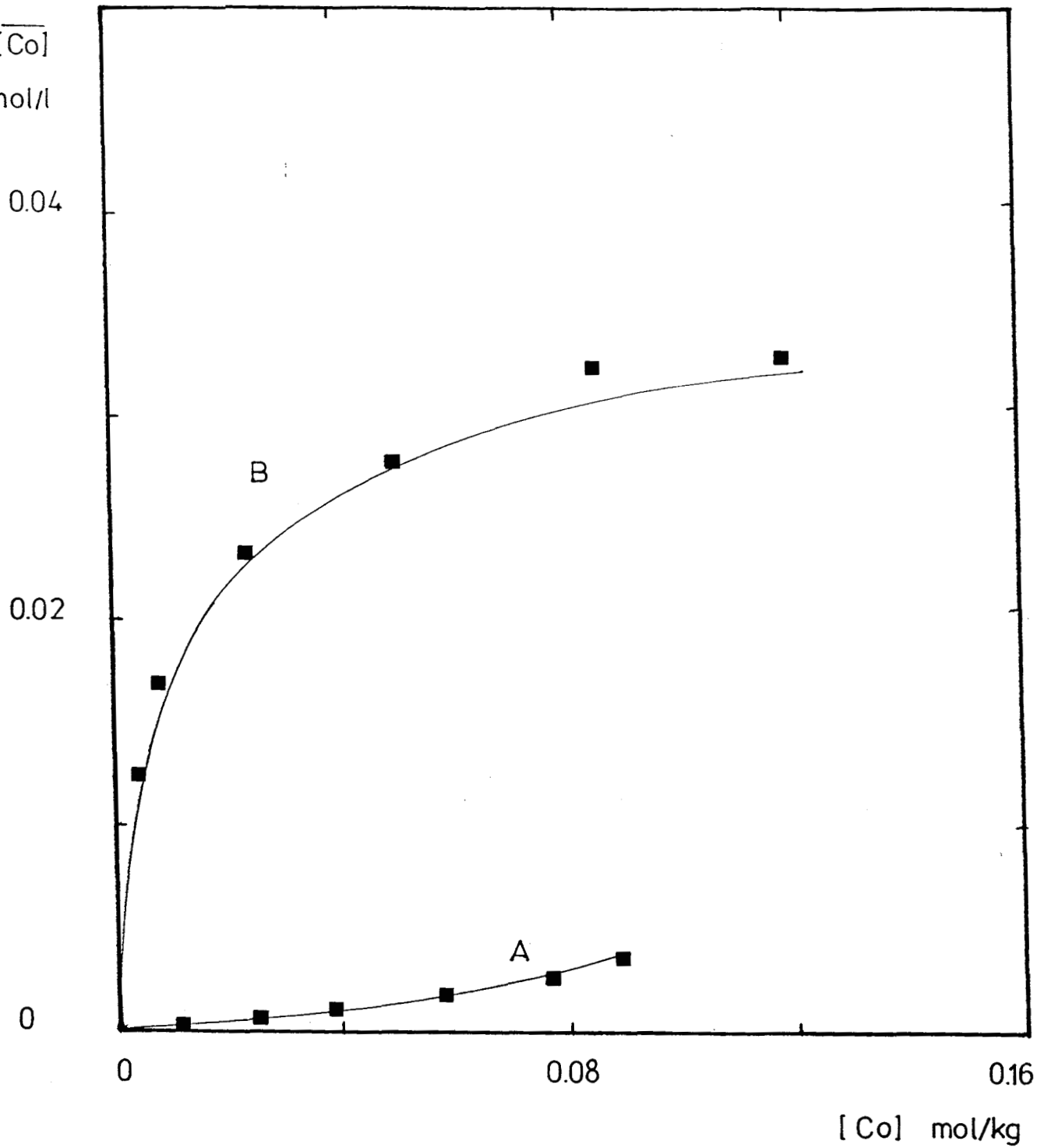


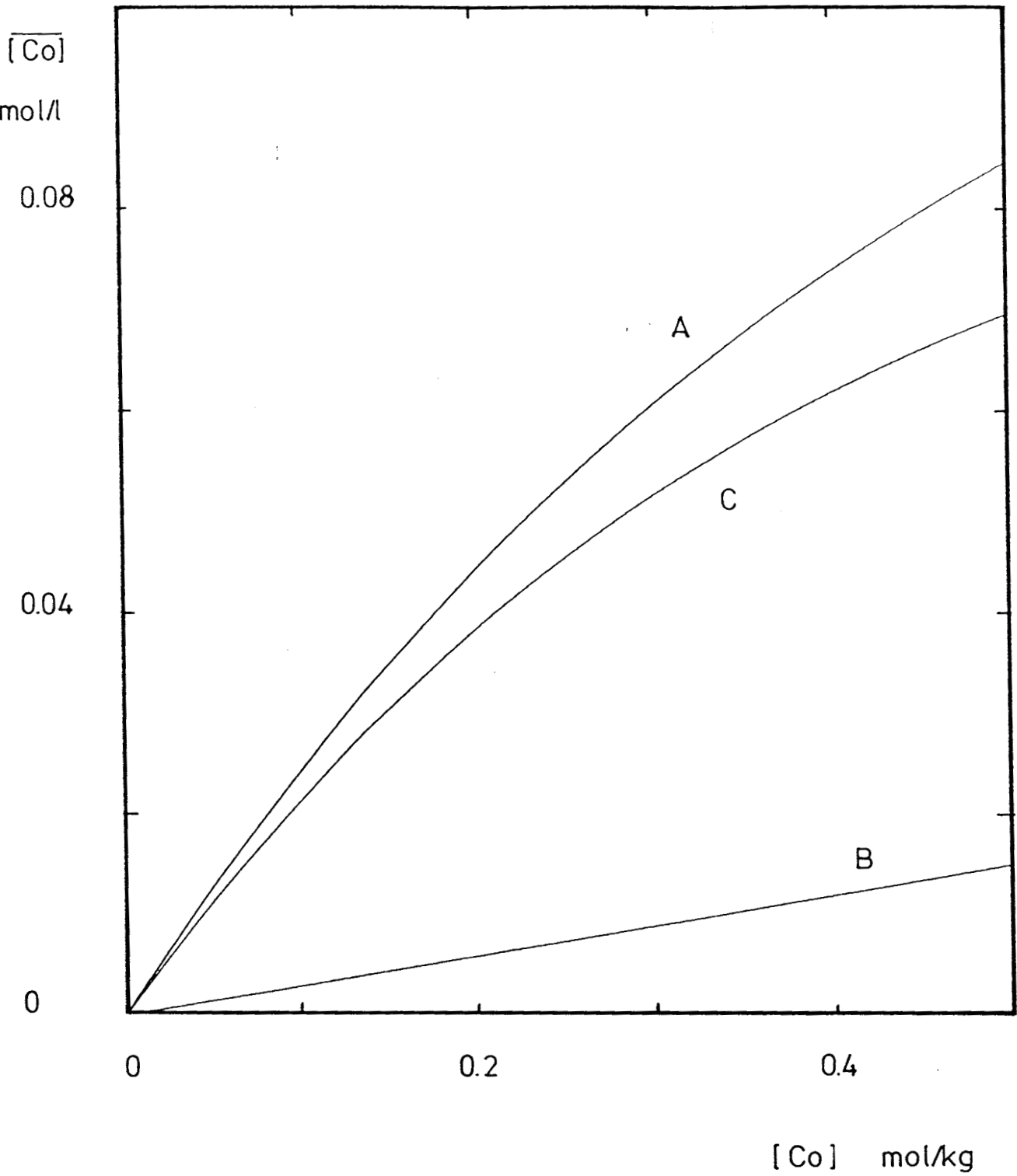
Figure III.4 : Isothermes d'extraction expérimentales du cobalt en milieu  $\text{NiCl}_2$  par la  $\overline{\text{TIOA, HCl 0.101 M}}$  (diluant industriel)  
 $\text{NiCl}_2$  : A 1.7 m ; B 3.4 m  
 — : courbes calculées à partir du modèle retenu au tableau III.2

| $R_3NHCl, H_2O$  | $Co(H_2O)_6^{2+}$ | $Cl^-$ | $Ni^{2+}$ | Deshydratation<br>( $\omega H_2O$ ) | ESPECES                   | $\log \beta_T$ | Phase     |
|--|-------------------|--------|-----------|-------------------------------------|---------------------------|----------------|-----------|
| 0  | 1                 | 1      | 0         | 1                                   | $CoCl(H_2O)_5^+$          | - . 34         | aqueuse   |
| 0  | 1                 | 2      | 0         | 4                                   | $CoCl_2(H_2O)_2$          | - 3.24         | "         |
| 0  | 1                 | 3      | 0         | 5                                   | $CoCl_3(H_2O)^-$          | - 6.07         | "         |
| 0  | 1                 | 4      | 0         | 6                                   | $CoCl_4^{--}$             | - 8.64         | "         |
| 1  | 0                 | 0      | 0         | - 1                                 | $R_3NHCl(H_2O)_2$         | 0.145          | organique |
| 2  | 0                 | 0      | 0         | 0                                   | $(R_3NHCl, H_2O)_2$       | 1.570          | "         |
| 2  | 1                 | 2      | 0         | 8                                   | $(R_3NHCl)_2CoCl_2$       | 0.280          | "         |
| 3  | 1                 | 2      | 0         | 8                                   | $(R_3NHCl)_3CoCl_2, H_2O$ | 2.414          | "         |
| Coefficients<br>d'interaction                                      |                   |        |           |                                     |                           |                |           |
| $B_{Co/Cl} = 0.1016 ; B_{Ni/Cl} = 0.1039 ; B_{Ni/CoCl_x} = 0.0463$ |                   |        |           |                                     |                           |                |           |
| [ 64 ] [ 64 ] [ affiné ]   |                   |        |           |                                     |                           |                |           |

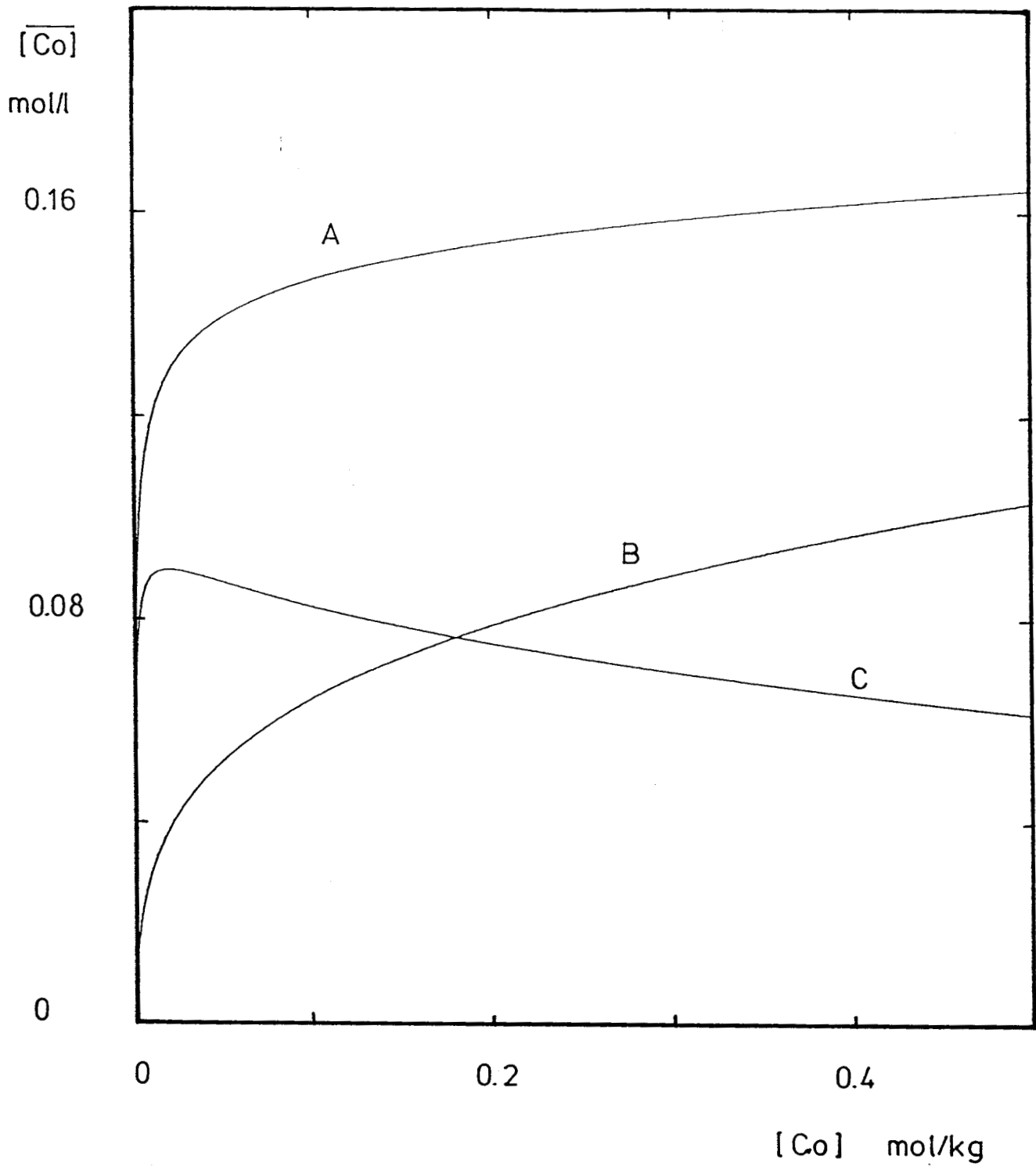
Tableau III.2 : Modèle retenu pour l'extraction du cobalt en milieu  $NiCl_2$  par le chlorure de tri-iso-octylammonium dans le diluant industriel.

La présence de  $(R_3NHCl)_3CoCl_2(H_2O)$ , déjà mise en évidence par Noirot [49], est donc confirmée sur des données élargies à la variation de concentration de l'extractant. Rappelons que jusqu'à présent, seule l'entité  $(R_3NHCl)_2CoCl_2$  était invoquée dans le mécanisme d'extraction [ 68,75,79,83 ].

Les figures III.5 et III.6, résultats de simulations à l'aide du programme GMODEX, permettent de juger de l'importance respective de ces espèces lors de l'extraction par TIOA, HCl 0,4 M et pour deux concentrations différentes en  $NiCl_2$ . On constate qu'à faible niveau en



**Figure III.5 :** Courbes de répartition des espèces du cobalt extrait par  $\overline{TIOA, HCl 0.4 M}$  en milieu  $NiCl_2 1.5 m$   
 A : Isotherme globale de partage du cobalt = B + C  
 B :  $(R_3NHCl)_2CoCl_2$   
 C :  $(R_3NHCl)_3CoCl_2(H_2O)$



**Figure III.6 :** Voir fig. III.5, mais avec  $NiCl_2 = 4 \text{ m}$   
 A : Isotherme globale de partage du cobalt = B + C  
 B :  $(R_3NHCl)_2CoCl_2$   
 C :  $(R_3NHCl)_3CoCl_2(H_2O)$

chlorure pour lequel  $\text{Co}^{2+}$  est modérément extrait (fig. III.5) c'est  $(\text{R}_3\text{NHCl})_3 \text{CoCl}_2 (\text{H}_2\text{O})$  qui est largement prépondérant. Tandis que pour des extractions plus marquées en cobalt (fig. III.6) la compétition entre  $(\text{R}_3\text{NHCl})_2 \text{CoCl}_2$  et  $(\text{R}_3\text{NHCl})_3 \text{CoCl}_2 (\text{H}_2\text{O})$  est plus marquée, la première espèce supplantant la deuxième lorsque l'on s'approche de la saturation.

#### Validation

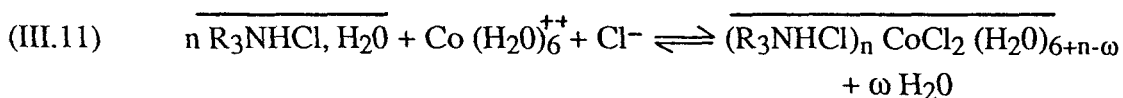
Afin de le valider, le modèle du tableau III.2 a été confronté à d'autres mesures expérimentales :

- isothermes de partage du cobalt obtenu dans un travail antérieur ( Fig. III.7 )
- extraction concomitante de l'eau ( Fig. III.8 et III.9)
- isothermes de partage du cobalt pour un extractant dilué dans le xylène ( Fig. III.10) ou dans le Solvesso 150 ( Fig. III.12 ).
- données de la littérature telles que l'évolution du coefficient de partage de Co en fonction de la concentration en extractant (Fig. III.14) ou la saturation d'un extractant par le cobalt (Fig. III.16).

Tout d'abord, la figure III.7 indique que ce modèle donne toute satisfaction lorsqu'il est appliqué à des données obtenues par un autre expérimentateur, dans des conditions différentes ( conditions expérimentales, méthodes analytiques ).

Dans le tableau III.2, le nombre de molécules d'eau liées à chacune des espèces extraites n'a pas été fixé arbitrairement. Il provient de la comparaison entre analyses de l'eau extraite et concentrations de l'eau calculée à l'aide du modèle.

L'évolution de la quantité d'eau co-extraite est représentée par la figure III.8 : la modélisation peut être considérée comme satisfaisante en raison de la faible précision des dosages de  $\text{H}_2\text{O}$ . Elle montre une variation inversement proportionnelle à celle du cobalt extrait. On constate aussi qu'il subsiste toujours une certaine quantité d'eau qui est d'autant plus importante que la concentration en  $\text{NiCl}_2$  est faible, ce qui est justifié par une diminution de l'extraction du cobalt. La figure III.9 permet de mettre en évidence le rôle non négligeable joué par le nombre de deshydratation  $\omega$  affectant la réaction III.11 de formation de chaque espèce



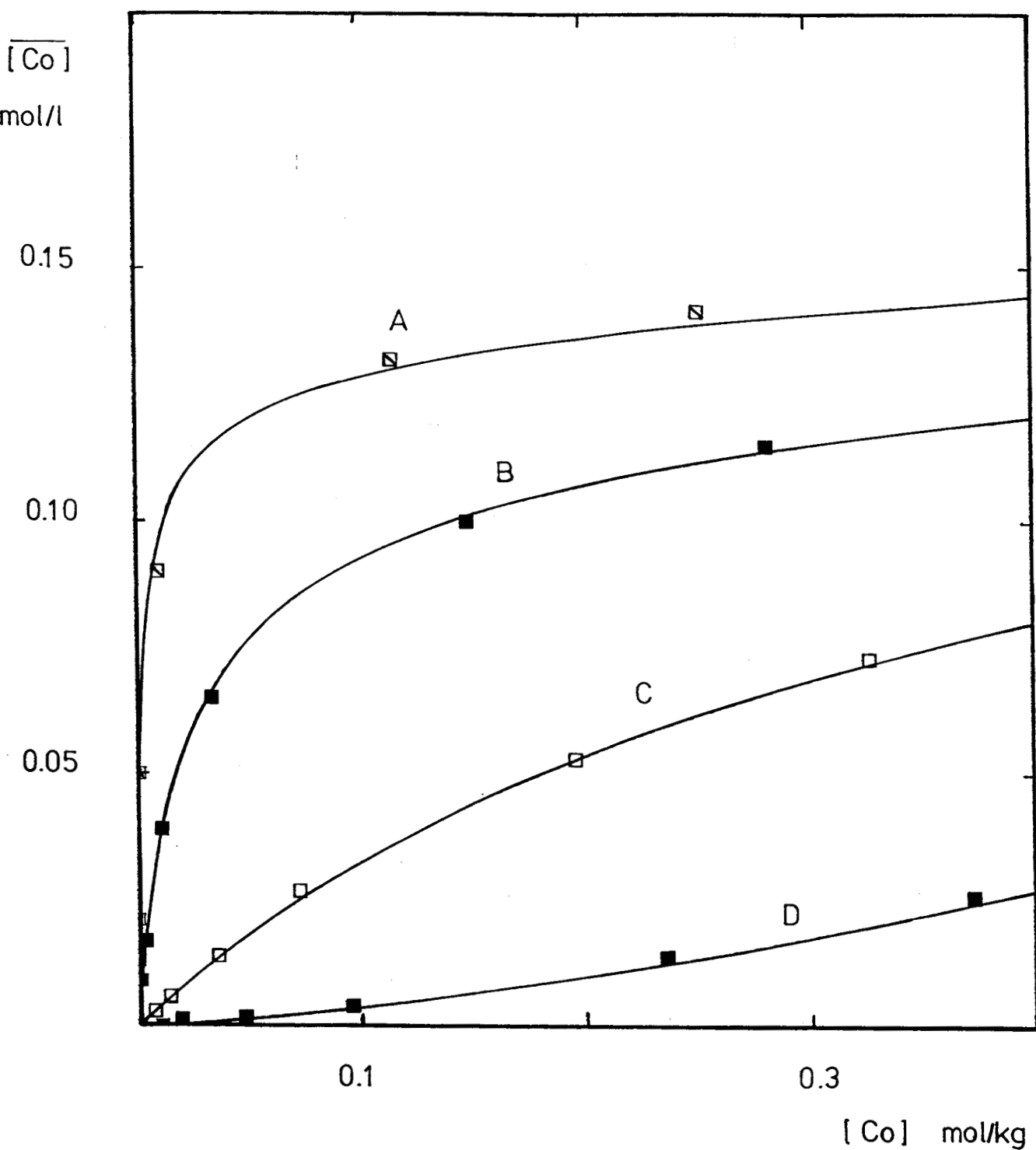


Figure III.7 : Isothermes de partage du cobalt en milieu  $\text{NiCl}_2$  par  $\overline{\text{TIOA, HCl}}$  0.372 M (diluant industriel) [49]  
 $\text{NiCl}_2$  : A 3.65 m ; B 2.65 m ; C 1.70 m ; D 0.90 m  
 — : courbes calculées à partir du modèle du tableau III.2

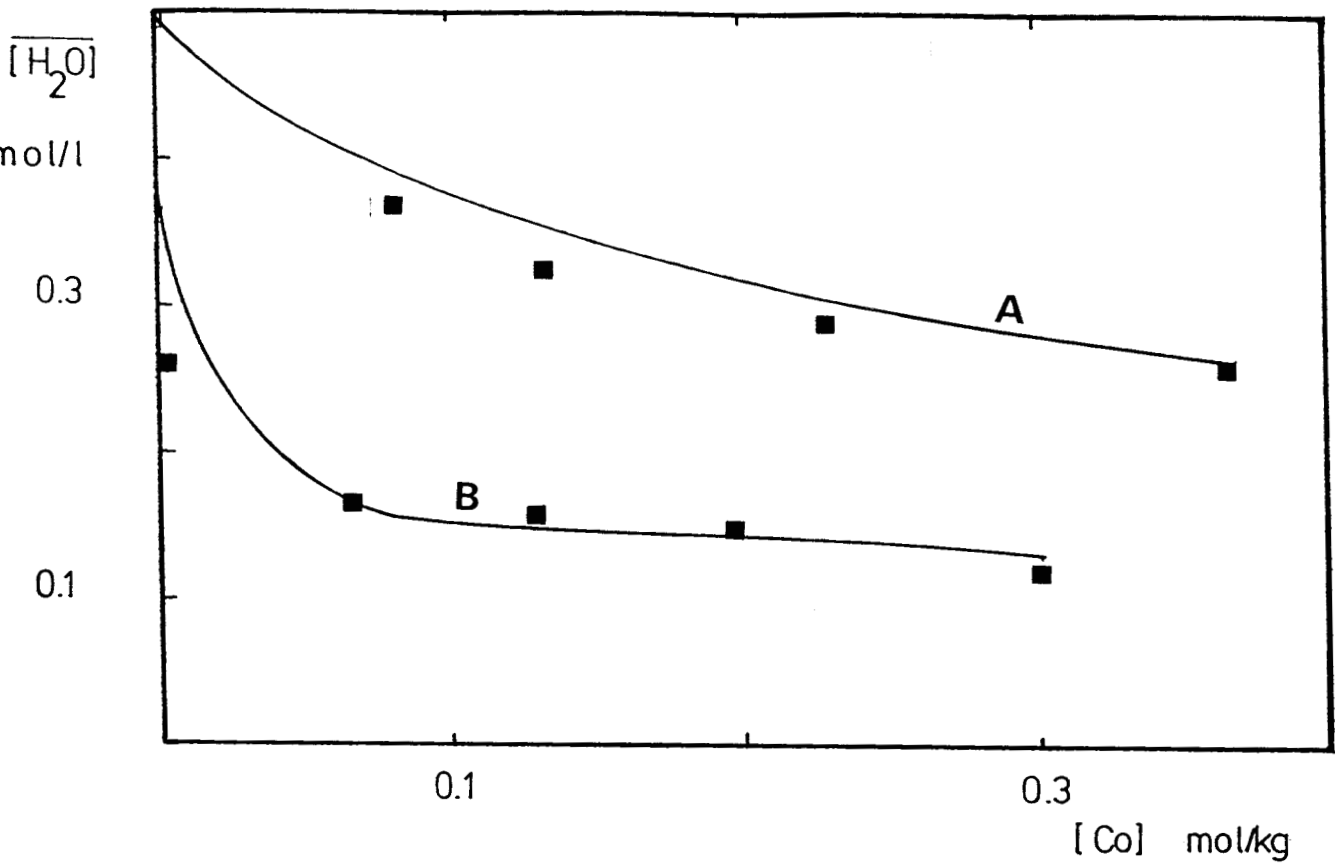


Figure III.8 : Extraction de l'eau en milieu  $\text{NiCl}_2$  par TIOA, HCl 0.399 M en fonction de la molalité du cobalt à l'équilibre (conditions expérimentales de la fig. III.3)  
 $\text{NiCl}_2$  : A 1.70 m ; B 3.4 m  
 — : courbes calculées sur la base du modèle retenu (tableau III.2)

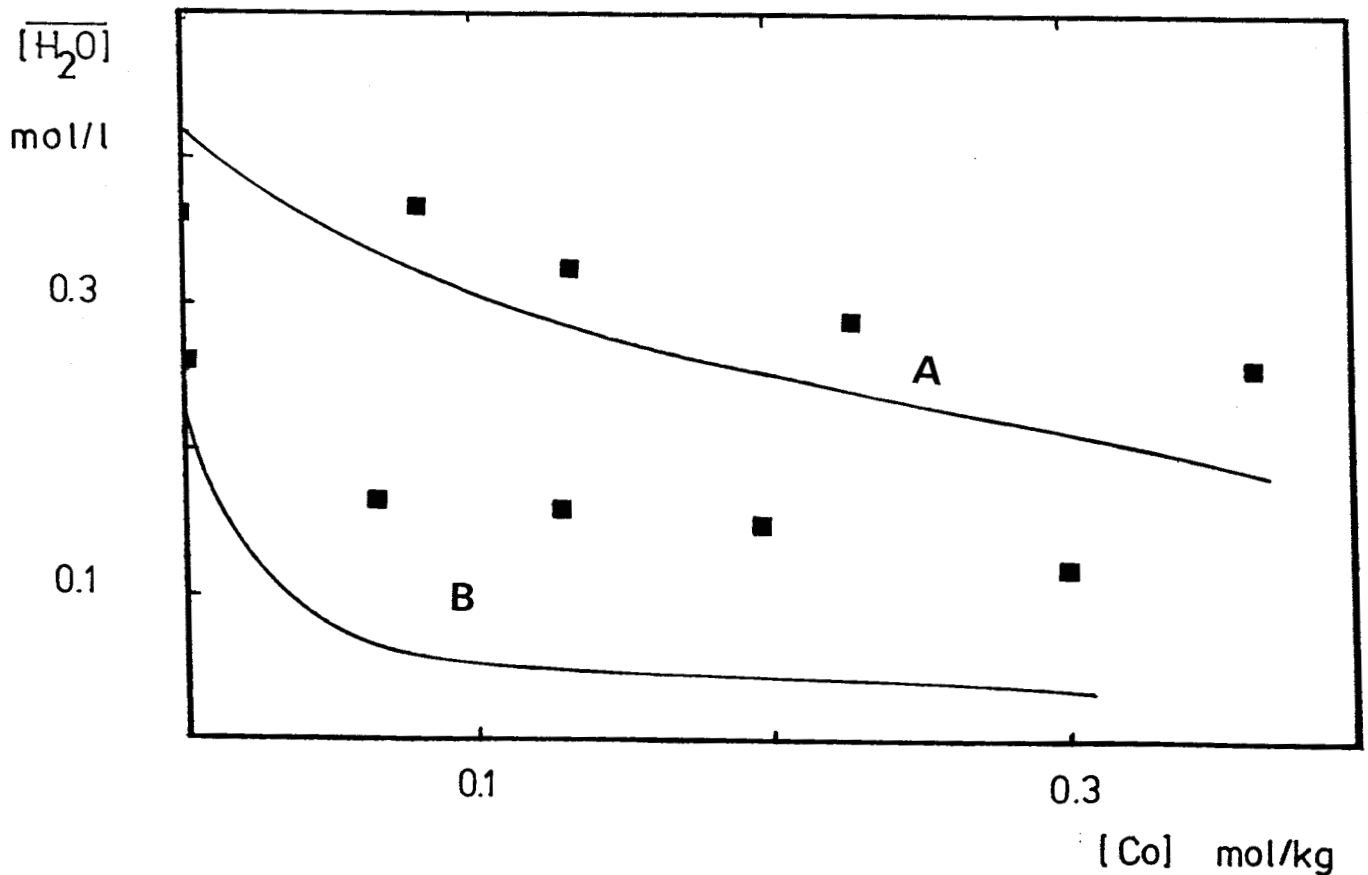


Figure III.9 : Voir fig. III.8, mais avec remplacement de l'espèce  $(\text{R}_3\text{NHCl})_3\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})$  dans le tableau III.2 par  $(\text{R}_3\text{NHCl})_3\text{CoCl}_2$

En effet, en remplaçant l'espèce  $(R_3NHCl)_3CoCl_2(H_2O)$  retenue dans le modèle final, par  $(R_3NHCl)_3CoCl_2$  on constate une discordance entre courbes expérimentales et courbes calculées ; d'où l'intérêt du suivi de l'eau dans l'établissement du modèle.

La figure III.17 confirme la validité du modèle pour l'extraction du cobalt de concentration initiale constante à différents niveaux en chlorure de nickel. A noter qu'au delà d'une concentration de 4.2 m en  $NiCl_2$ , on atteint sa limite de solubilité dans la phase aqueuse chargée en métal.

Des extractions du cobalt ont été effectuées en présence de  $NiCl_2$ , en utilisant d'autres diluants tels que le Solvesso 150 et le xylène. La figure III.10 a été obtenue en appliquant directement le modèle précédent, pour lequel l'extractant était en présence de diluant industriel, aux isothermes de partage relatives à l'extractant dilué dans le xylène. Un simple affinement des constantes de stabilité des complexes organiques du cobalt permet d'obtenir un meilleur ajustement de ces isothermes de partage ( Fig. III.11 ). Ces constantes sont assez comparables aux valeurs de départ ( tableau III.3 ), elles traduisent que la tri-iso-octylamine se comporte de la même façon pour les deux différents diluants.

Par contre, quand le Solvesso 150 est utilisé comme diluant, les mesures expérimentales se placent nettement au dessus de celles calculées par le modèle (Fig. III.12). La présence de Solvesso améliorerait donc l'extraction du cobalt.

Cependant, avec le Solvesso 150 on ne peut travailler qu'avec des niveaux faibles en  $NiCl_2$  (environ 1,3 m), car au delà le cobalt est mieux extrait ce qui provoque l'apparition d'une troisième phase. Ceci peut avoir pour conséquence de diminuer l'extraction du cobalt, mais surtout de rendre inapplicable, en pratique, l'extraction. Pour remédier à ce problème, plusieurs modificateurs tels que les alcools lourds ou le TBP [ 53,90 à 92 ] sont utilisés comme additifs et permettent d'inhiber l'apparition de cette troisième phase.

Ce dédoublement de la phase organique, lors de l'extraction est un phénomène extrêmement peu étudié [ 23,90 ]. Tous les auteurs constatent l'existence d'une phase organique lourde constituée du sel d'amine, de l'eau et de très peu de diluant [ 93 à 97 ] et d'une phase légère ne contenant pratiquement que du diluant. J.F. Blain [ 93 ] a montré que l'agrégation précède l'apparition de la troisième phase. Les effets du diluant, de l'extractant et de la phase aqueuse très brièvement étudiés, semblent les mêmes sur l'agrégation et sur la troisième phase.



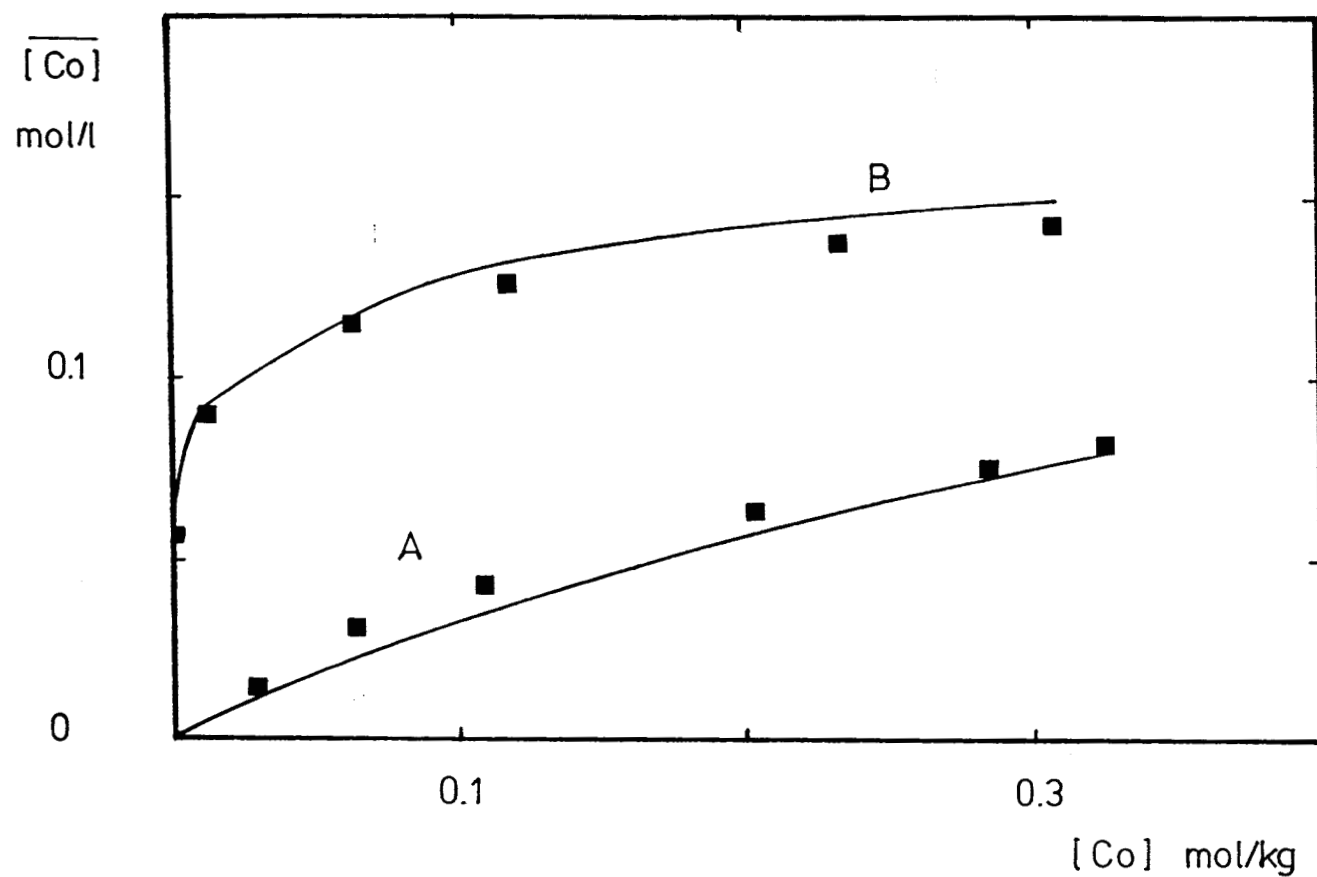


Figure III.10 : Isothermes d'extraction du cobalt en milieu  $NiCl_2$  par TIOA, HCl 0.392 M (diluants : xylène)  
 $NiCl_2$  : A 1.7 m ; B 3.4 m  
 — : courbes calculées à partir du modèle obtenu au tableau III.2 pour le diluant industriel

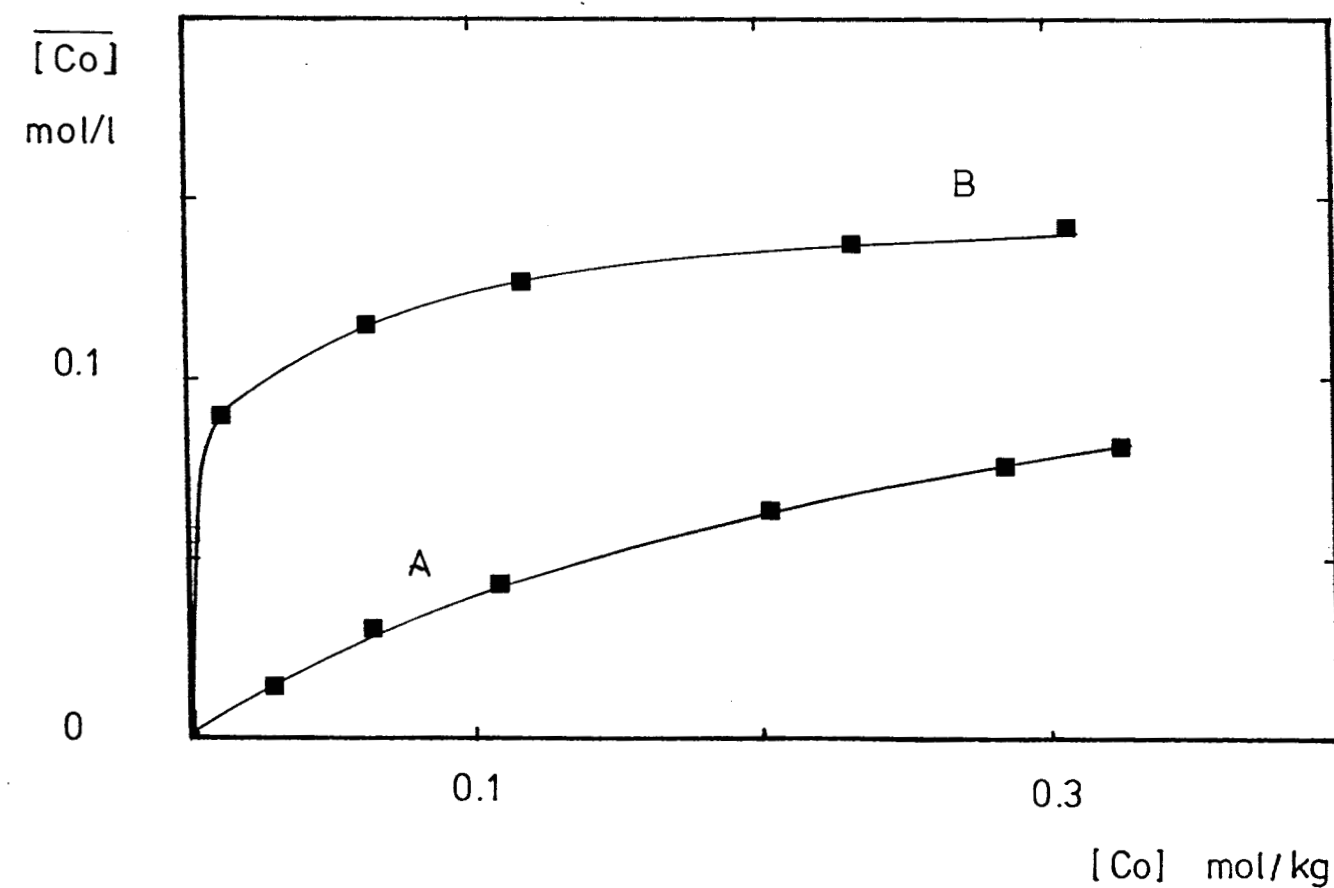


Figure III.11 : Voir fig. III.10, mais avec affinement des constantes de stabilité des complexes organiques du cobalt (voir tableau III.3 : xylène)

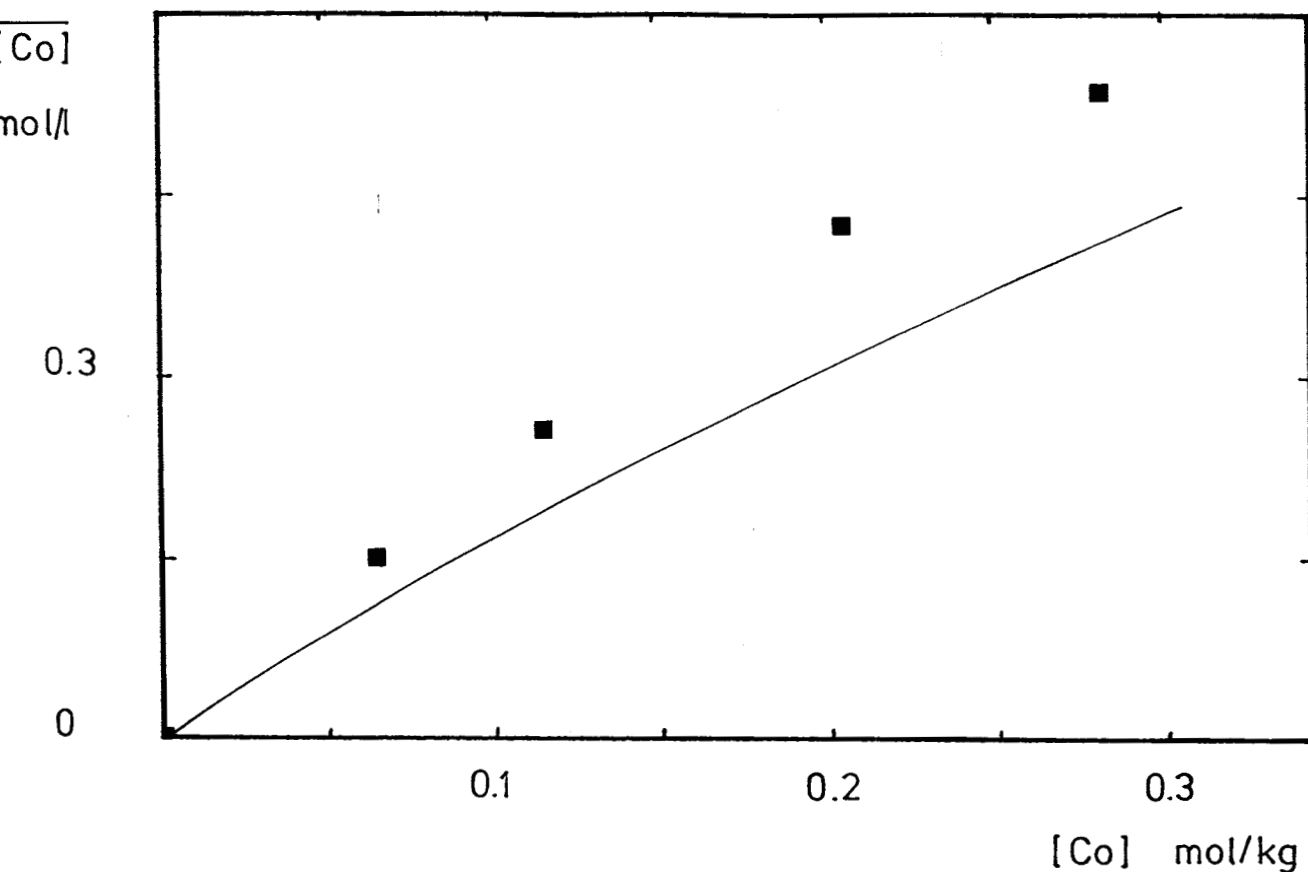


Figure III.12 : Isotherme d'extraction du cobalt en milieu  $\text{NiCl}_2$  1.3 m pour TIOA, HCl 0.403 M (diluant : Solvesso 150)  
 —: tracé relatif au modèle obtenu au tableau III.2 pour le diluant industriel

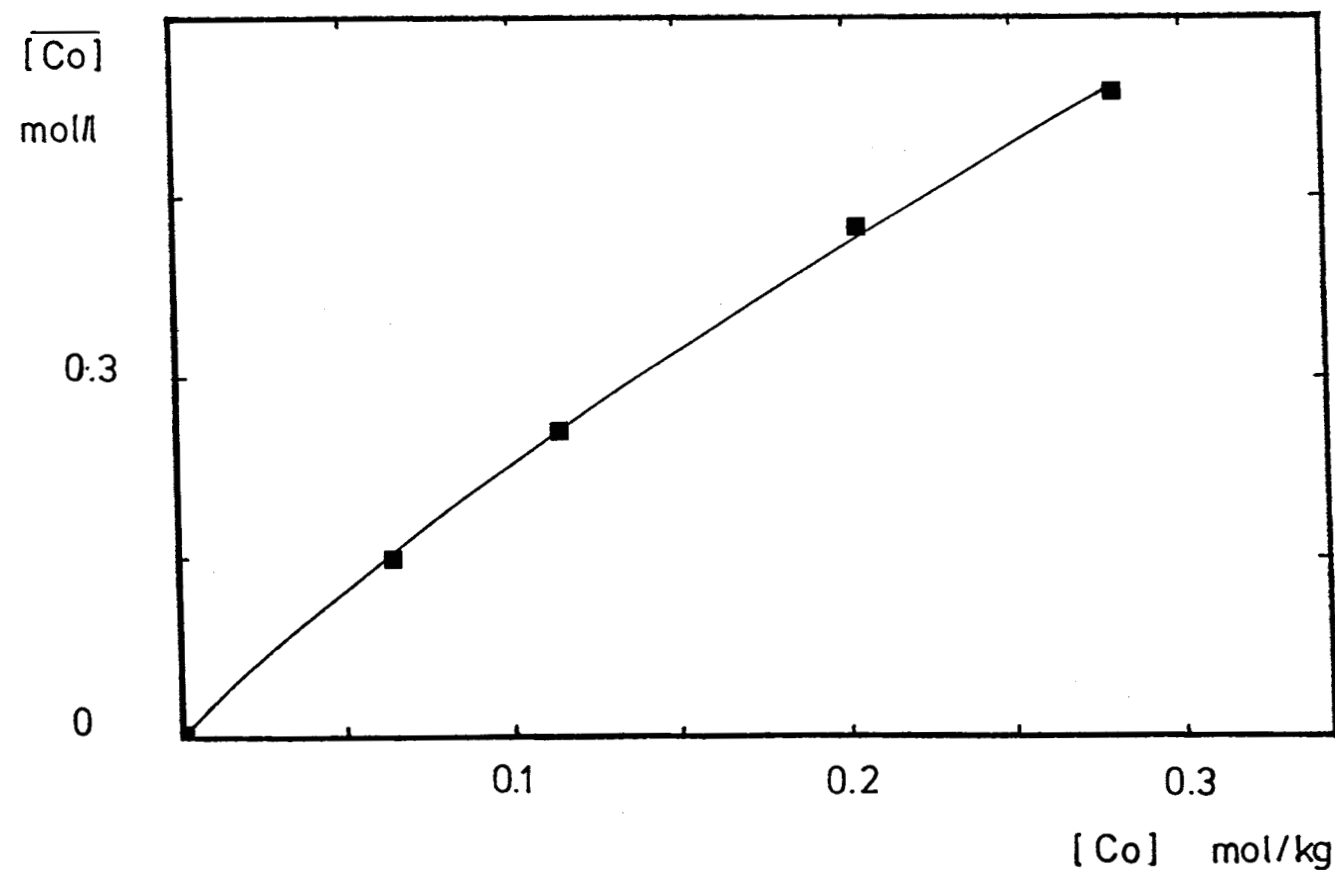
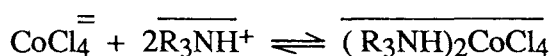


Figure III.13 : Voir fig. III.12, mais avec affinement  
 —: courbe relative à la seule espèce retenue  $(\text{R}_3\text{NHCl})_3\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})$  après affinement.

La figure III.13 correspond au meilleur affinement obtenu lorsque la Solvesso 150 est utilisé comme diluant. Dans le modèle un seul complexe organique du cobalt  $(\overline{R_3NHCl})_3 \overline{CoCl_2, H_2O}$  est maintenu (tableau III.3).

Dans le but de confirmer la validité et la généralité de notre modèle, des données de la littérature ont été utilisées. Ainsi la figure III.14, tirée des travaux de Brooks et Rosenbaum [ 68 ] représente  $\log D = f(\log. C)$  où D est le coefficient de partage du cobalt et C la concentration de TIOA, HCl. Ce tracé, très classique en extraction, sert à obtenir les coefficients stoechiométriques de la réaction d'extraction (rapport extractant/métal) et les auteurs concluaient que la pente, égale à 1,98, correspondait à la réaction :



apparemment contradictoire avec nos constatations. Or, l'application de notre modèle conduit à une restitution remarquable, encore améliorée par ajustement des constantes d'équilibre des espèces extraites ( Fig. III.15 ). Pour y voir de plus près, la répartition des différentes espèces intervenant dans le système a été calculée ( Fig. III.18 ). Son examen indique qu'en fait les phénomènes sont beaucoup plus complexes que ce qui est postulé habituellement. Ainsi, lorsque l'extractant est très dilué, l'association est négligeable et on a bien le mécanisme attendu. Ensuite, en coïncidence avec l'association de l'extractant on assiste à une augmentation de  $(\overline{R_3NHCl})_3 \overline{CoCl_2, H_2O}$  qui va supplanter  $(\overline{R_3NHCl})_2 \overline{CoCl_2}$  à partir d'une concentration environ 0,02 M. En fait, la pente de 2 traduit dans un premier temps le mécanisme réel de l'extraction et ensuite le mécanisme d'association de l'extractant. Utilisée sans précaution, cette méthode peut donc conduire à des interprétations erronées.

Il était également intéressant d'examiner l'une des courbes ayant permis à Sato [ 75 ] de corroborer le mécanisme habituel de l'extraction ( Fig. III.16 ). En effet, on voit que le rapport  $[Co]_{org}/[TOA]$  tend vers 0,5 lorsque la concentration en cobalt augmente (TOA étant 0,1 M). Le modèle, sans aucune modification des paramètres, s'applique tout à fait bien, alors même que l'amine est différente (TOA), la valeur limite de 0,5 ne correspond en fait qu'à l'espèce prépondérante lorsque l'on est en excès de cobalt, c'est-à-dire compte tenu des lois d'action de masse, à  $(\overline{R_3NHCl})_2 \overline{CoCl_2}$ . Le tracé des profils de concentrations ( Fig. III.19 ) des espèces extraites illustre cette constatation.

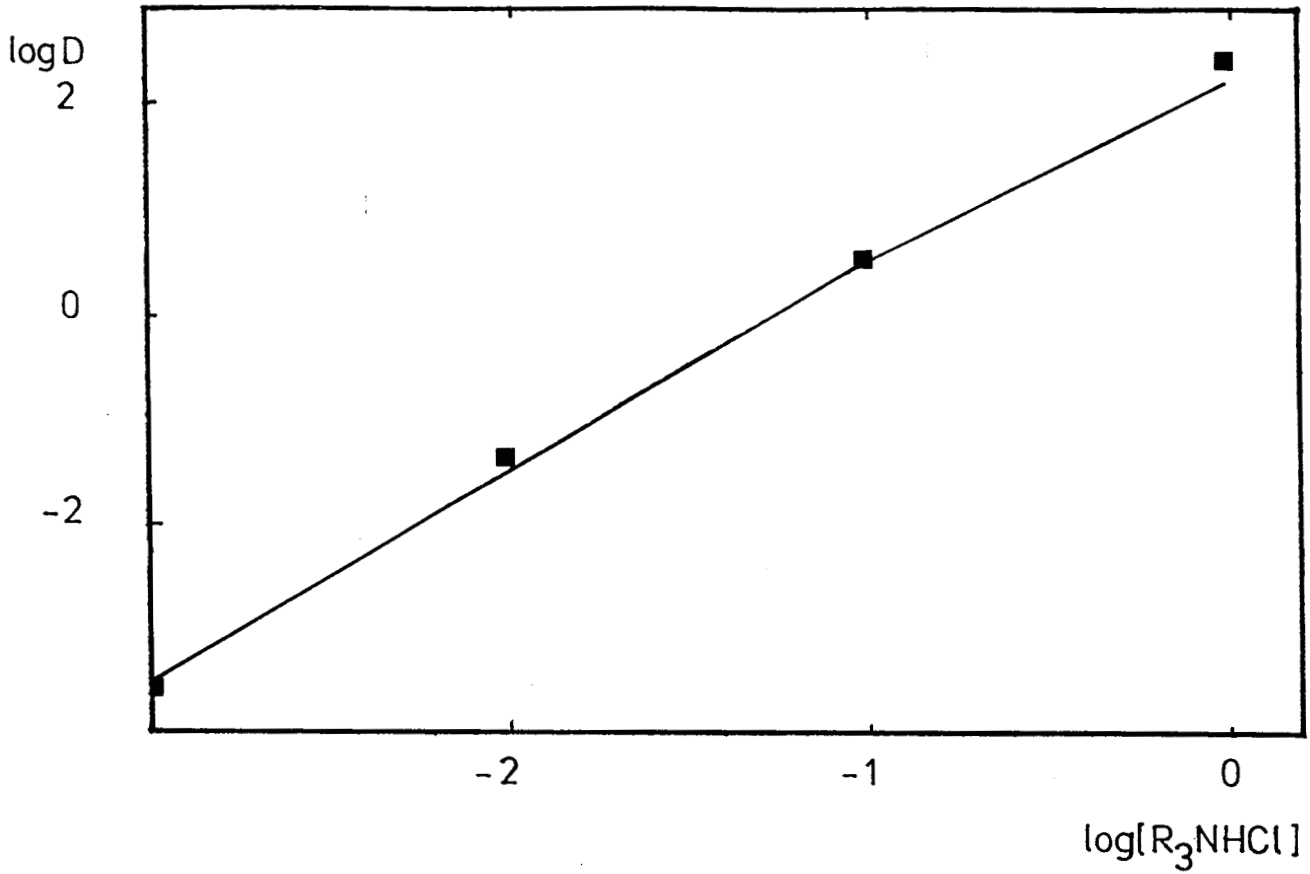


Figure III.14 : Distribution du cobalt entre le chlorure de tri-iso-octylammonium et une solution de chlorure de nickel, en fonction de la concentration en amine [68]  
 — : application directe de notre modèle (tableau III.2)

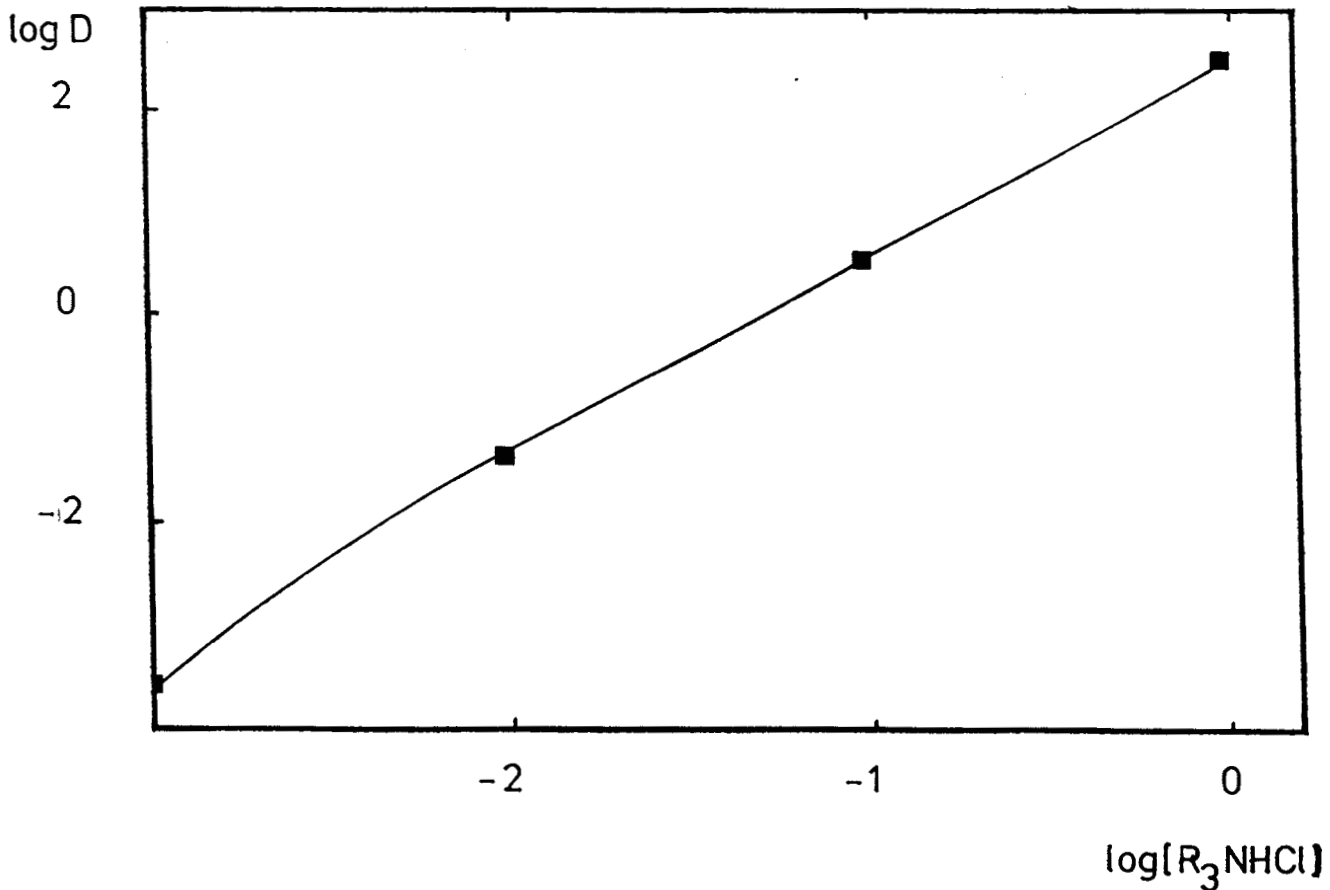


Figure III.15 : Voir fig. III.14 avec affinement des constantes de stabilité des complexes organiques du cobalt

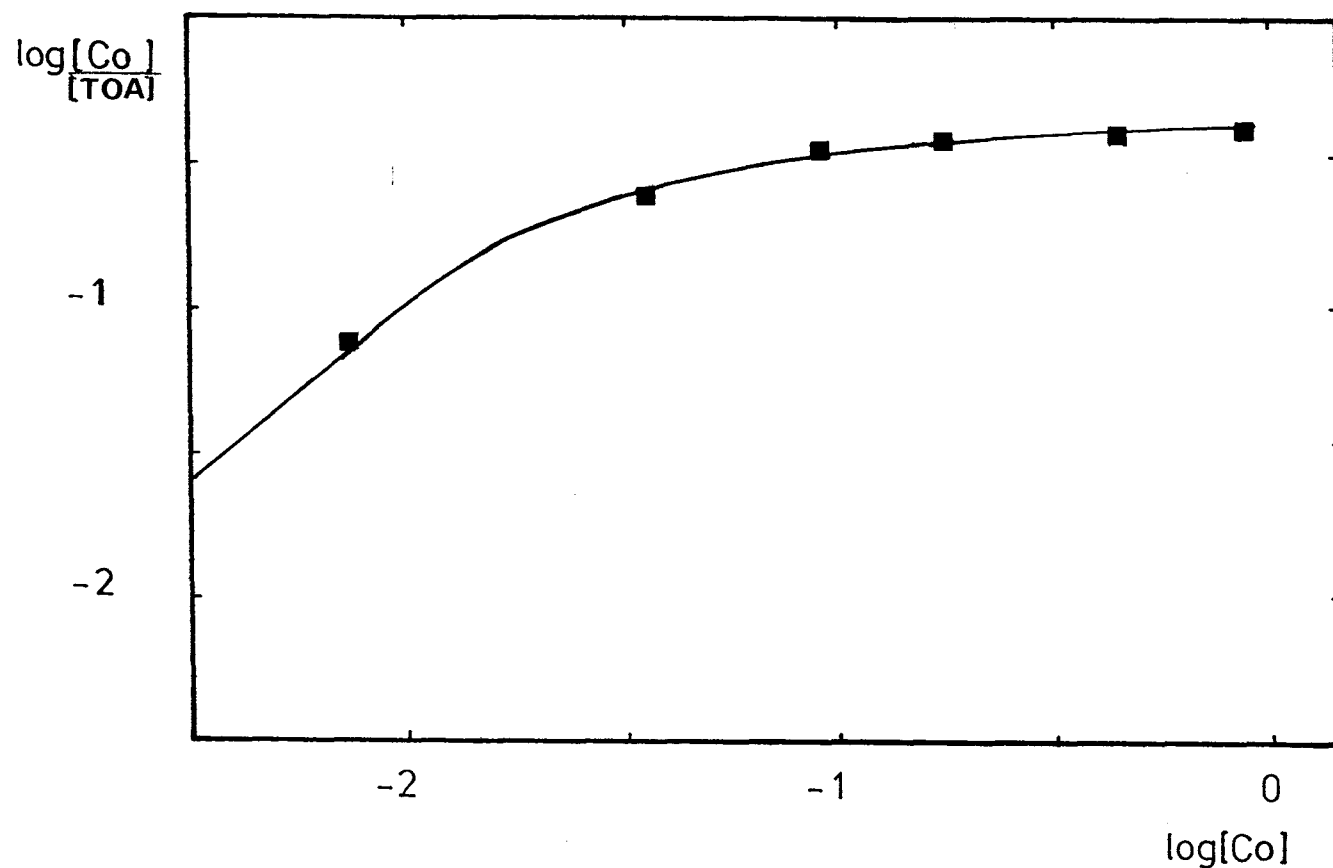


Figure III.16 : Variation de la concentration du cobalt extrait par la tri-n-octylamine en fonction de sa concentration en phase aqueuse [75]  
 — : courbes calculées à partir de notre modèle (tableau III.2)

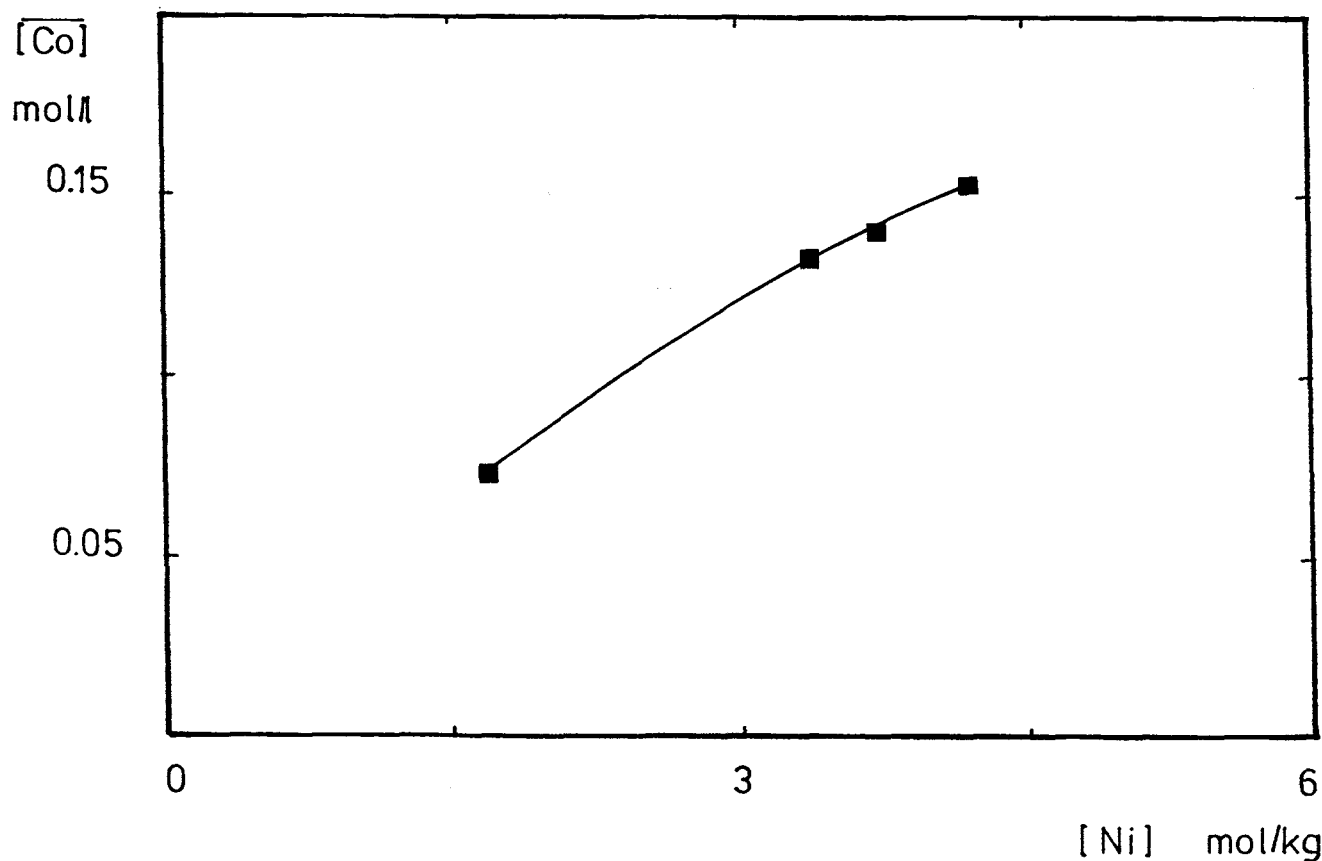


Figure III.17 : Evolution de la concentration du cobalt extrait par TIOA, HCl 0.388 M, en fonction de la molalité en  $\text{NiCl}_2$  ( $\text{Co}^{++}$  initial = 0.4 m)  
 — : courbes calculées à partir du modèle du tableau III.2

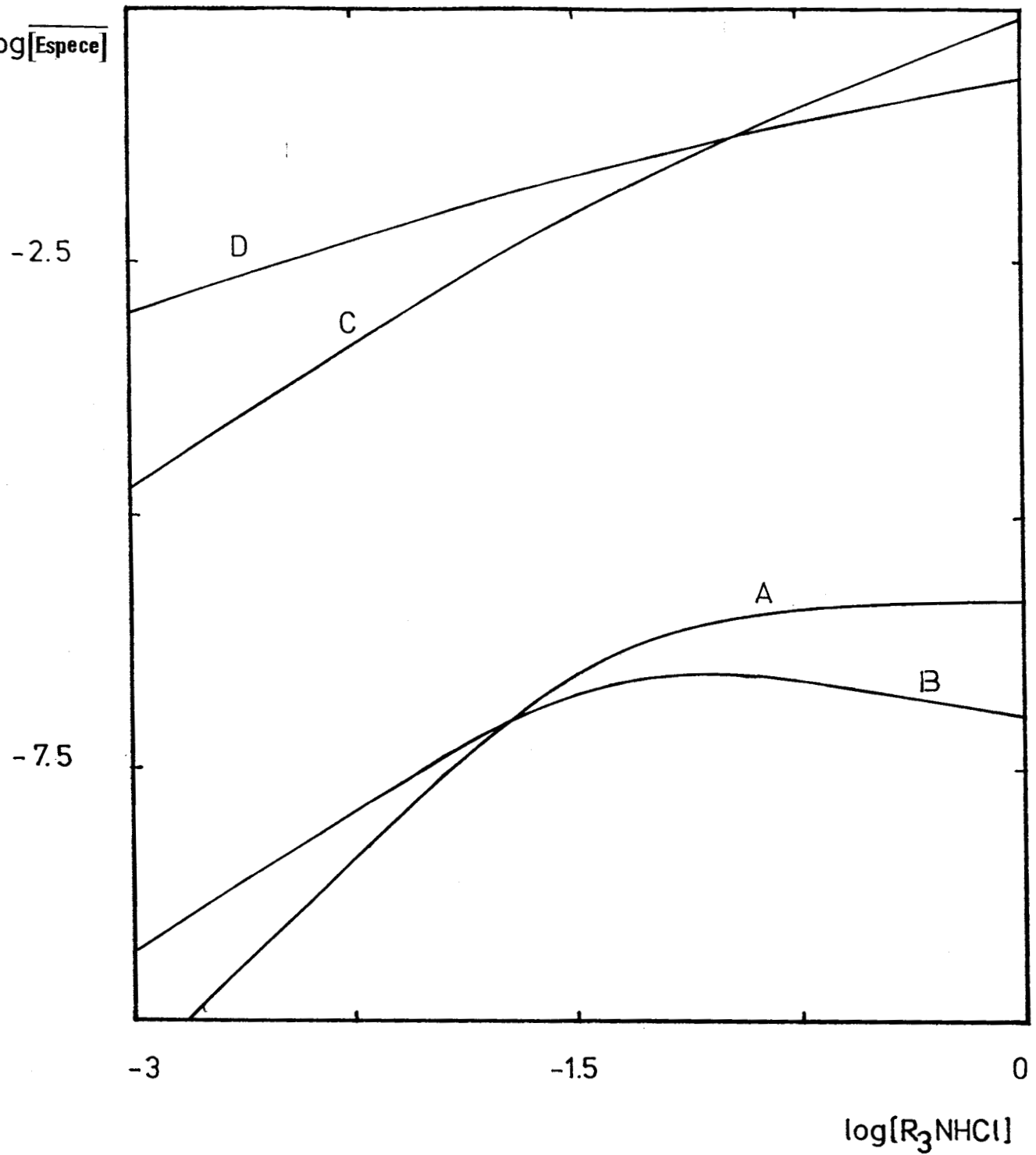


Figure III.18 : Courbes de répartition des espèces organiques en fonction de la concentration de l'amine à partir du modèle du tableau III.2 (mêmes conditions que fig. III.14)  
 A :  $(R_3NHCl)_3CoCl_2(H_2O)$  ; B :  $(R_3NHCl)_2CoCl_2$  ; C :  $(R_3NHCl, H_2O)_2$   
 D :  $R_3NHCl, H_2O + R_3NHCl(H_2O)_2$

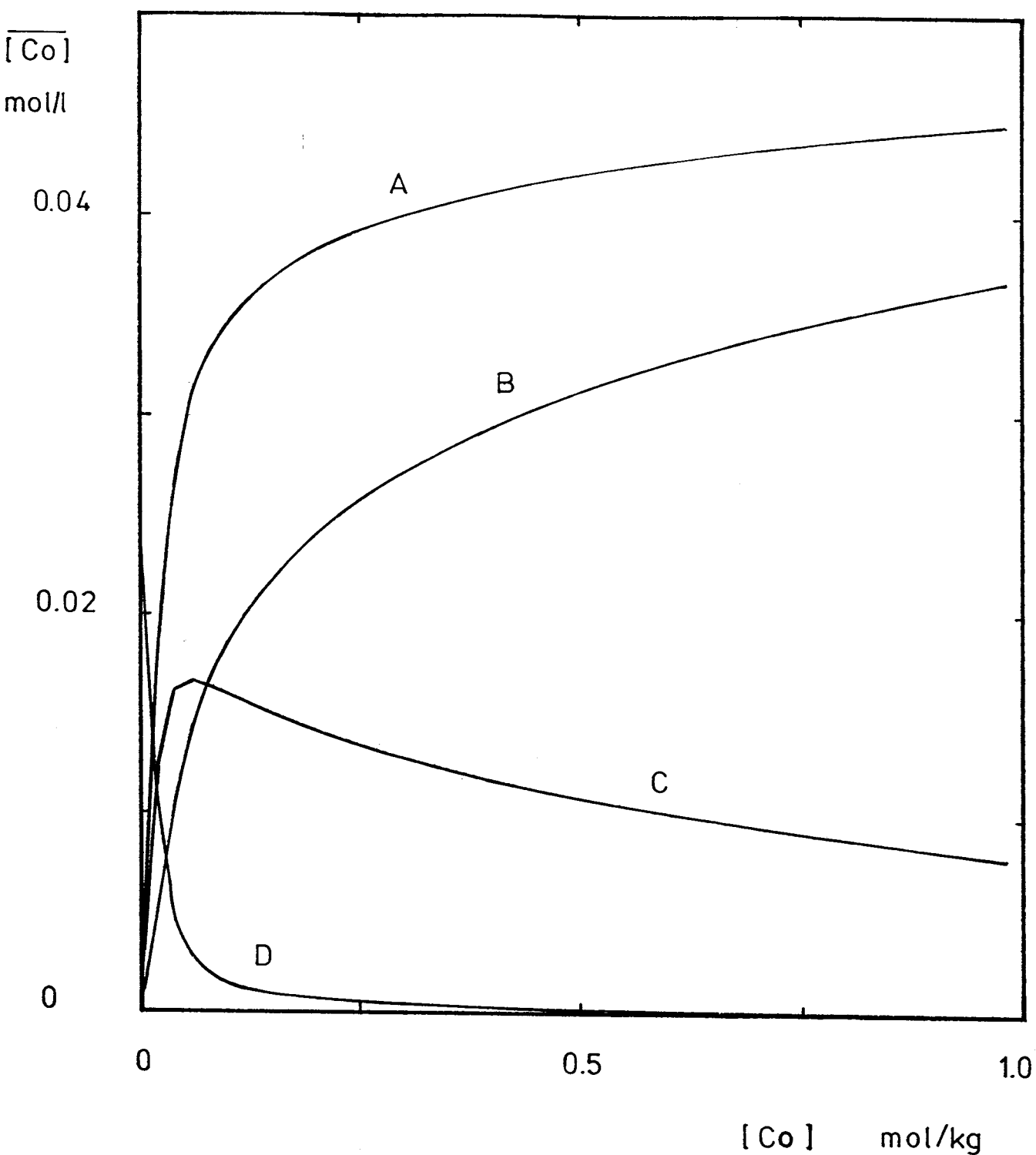


Figure III.19 : Courbes de répartition des espèces extraites du cobalt à partir du modèle du tableau III.2, en fonction de la concentration du cobalt à l'équilibre  
 A : isotherme globale de partage du cobalt = B + C  
 B :  $(R_3NHCl)_2CoCl_2$  ; C :  $(R_3NHCl)_3CoCl_2(H_2O)$  ; D :  $(R_3NHCl, H_2O)_2$

## . Conclusion

| [R <sub>3</sub> NHCl, H <sub>2</sub> O]<br>( mol/l )  | Niveau<br>NiCl <sub>2</sub><br>(mole/kg d'eau) | Les complexes métalliques<br>extraits  | log β <sub>T</sub>         | Diluant<br>utilisé    | Remarques   |
|---|--|--|----------------------------|-----------------------|---|
| 0.399 M<br>et<br>0.101 M  | 1.7 à<br>4.2 m                                 | (R <sub>3</sub> NHCl) <sub>2</sub> CoCl <sub>2</sub><br>(R <sub>3</sub> NHCl) <sub>3</sub> CoCl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O                        | 0.280<br>2.414             | diluant<br>industriel | - modèle retenu :<br>voir tableau III.2<br>- saturation de la<br>solution aqueuse au<br>delà de NiCl <sub>2</sub> >4,2 m<br>( fig. III.17 )                                     |
| 0.403 M   | 1.3 m  | (R <sub>3</sub> NHCl) <sub>3</sub> CoCl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O  | 2.730                      | Solvesso<br>150       | - apparition de<br>la 3ème phase<br>pour NiCl <sub>2</sub> >1.3 m<br>( Fig. III.13 )  |
| 0.392 M   | 1.7<br>et<br>3.4 m                             | (R <sub>3</sub> NHCl) <sub>2</sub> CoCl <sub>2</sub><br>(R <sub>3</sub> NHCl) <sub>3</sub> CoCl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O                          | 0.173<br>2.544             | xylène                | - les β sont proches<br>de celles du diluant<br>industriel (fig.III.11)   |
| 0.372 M   | 0.9; 1.7;<br>2.65 et<br>3.65 m                 | (R <sub>3</sub> NHCl)CoCl <sub>2</sub><br>(R <sub>3</sub> NHCl) <sub>2</sub> CoCl <sub>2</sub><br>(R <sub>3</sub> NHCl) <sub>3</sub> CoCl <sub>2</sub> | - 2.93<br>- 0.88<br>- 0.01 | diluant<br>industriel | - les constantes d'as-<br>sociation et d'hydra-<br>tation de l'extractant<br>ainsi que la deshydra-<br>tation des complexes<br>ne sont pas prises en<br>compte [49] (fig.III.7) |
| Coefficients d'interaction    B <sub>Co/Cl</sub> ; B <sub>Ni/Cl</sub> ; B <sub>Ni/CoCl<sub>x</sub></sub> ( voir tableau III.2 ) |  |  |                            |                       |   |

Tableau III.3 : Les complexes organiques du cobalt pour différents diluants.

NB: les complexes aqueux du cobalt CoCl<sub>2-n</sub> ( 0 < n < 4 ) ainsi que les constantes d'association et d'hydratation de R<sub>3</sub>NHCl n'y figurent pas ( voir tableau III.2 )



Le tableau III.3 ci-dessus regroupe les différents résultats obtenus pour l'extraction du cobalt en milieu  $\text{NiCl}_2$ . Dans ce tableau ne figurent pas les constantes des complexes aqueux du cobalt ni les constantes d'association et d'hydratation du chlorhydrate de tri-iso-octylamine (voir tableau III.2). Seuls les complexes organiques du cobalt apparaissent pour chaque diluant.

La première observation qu'on peut tirer de ce tableau tient aux différences entre les propriétés physiques du xylène, du Solvesso 150 et du diluant industriel. Contrairement au xylène et au diluant industriel, qui eux montrent un comportement comparable, le Solvesso 150 a une faible constante diélectrique, ce qui donne naissance à la troisième phase en absence d'un tiers solvant et se traduit aussi par le phénomène d'agrégation croissant [ 93 ] ( seule l'espèce  $(\text{R}_3\text{NHCl})_3\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  est extraite dans ces conditions ).

De grandes différences sont observées sur les valeurs obtenues antérieurement au laboratoire [ 49 ]. Ces écarts sont tout simplement le fait de l'omission de l'association et de l'hydratation de l'extractant. Il ne faut pas attacher trop d'importance à  $(\text{R}_3\text{NHCl})\text{CoCl}_2$  qui est une espèce mineure, entachée d'une grande incertitude.

Le modèle proposé au tableau III.2 pour l'extraction du cobalt s'est donc avéré très satisfaisant pour des données couvrant un très large domaine de conditions expérimentales ( phase extractante, phase aqueuse ).

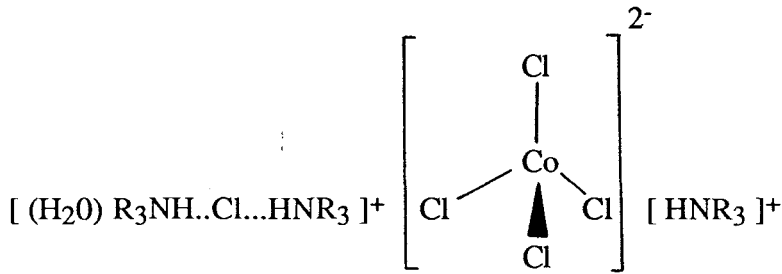
Il faut en retenir :

1/ qu'il n'est pas nécessaire que  $\text{CoCl}_4^{2-}$  soit présent en phase aqueuse pour que l'on assiste à l'extraction du cobalt

2/ que 2 espèces extraites  $(\text{R}_3\text{NHCl})_2\text{CoCl}_2$  et  $(\text{R}_3\text{NHCl})_3\text{CoCl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$  interviennent. La première entité, invoquée dans la quasi-totalité des publications [ 74,75,76,81,98,99 ] est bien sûr retrouvée. Cependant, l'unicité de l'espèce extraite est à écarter vu l'incapacité de modéliser les données sur cette base.

La possibilité de formation d'espèces extraites comportant un rapport stoechiométrique extractant/métal (métal = Co,Cu,Zn) supérieur à 2 avait été avancée par Fischer et Wagner [ 80 ] sur la base d'études par spectroscopie I.R. Il avait été démontré, au laboratoire [ 49,74 ] par comparaison qualitative des spectres U.V-visible de la phase organique lors de l'extraction, que différentes espèces devaient intervenir. Ajoutons que Aguilar *et al* [ 100,101 ] ont proposé dans le cas de  $\text{Zn}^{2+}$  la formation des espèces 2:1 et 3:1 c'est-à-dire  $(\text{R}_3\text{NHCl})_3 \text{ZnCl}_2$ , par exploitation des données de partage.

Comme toutes les études spectroscopiques mettent en évidence un environnement tétraédrique du cobalt, la nouvelle espèce a certainement la structure suivante :



En fait, l'association de l'extractant y persisterait en partie. Cette structure va donc surtout intervenir lorsque l'association devient prépondérante ou lorsque l'extractant est en excès par rapport au métal ( voir répartition des espèces extraites, fig. III.5 et III.6 ).

## V. EXTRACTION DU CUIVRE

Comme le cobalt, mais en quantités moindres, le cuivre est présent dans les solutions industrielles de chlorure de nickel. Il est donc important d'étudier son extraction et de la modéliser pour être en mesure de prévoir les possibilités de séparation d'avec le cobalt.

### . Les chlorocomplexes du cuivre

Bien que leur existence ait été mise en évidence dans de nombreux travaux [ 102 à 105 ], les valeurs attribuées à leurs constantes de formation diffèrent considérablement d'un auteur à l'autre. Le tableau III.4 ci-après regroupe les valeurs des constantes de stabilité de chaque espèce tirées de différents travaux.

A défaut d'étude détaillée sur l'hydratation des chlorocomplexes nous admettrons qu'il y a substitution progressive dans  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  des molécules d'eau par les ions chlorures. A la différence des chlorocomplexes du cobalt, il n'y aurait donc pas en phase aqueuse de changement de coordination. Le stade ultime est alors  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4^-$  pour lequel on retrouverait une coordination octaédrique déformée dans laquelle les  $\text{Cl}^-$  se trouvent aux sommets d'un carré et les  $\text{H}_2\text{O}$  à des distances plus grandes du plan carré (Effet Jahn-Teller).

Les constantes de stabilité retenues sont celles de Helgeson [ 105 ]. Ce sont en effet les seules à être de nature thermodynamique. A posteriori, nous avons d'ailleurs constaté qu'elles seules conduisaient à des modélisations plausibles. A ce sujet, il est important de remarquer que les modélisations sont grandement tributaires de constantes caractérisant la phase aqueuse. Le modèle proposé sera donc d'autant plus fiable que ces constantes auront un caractère incontestable.

| Espèces                         | log $\beta$            |                    |                             |                        |                         |
|---------------------------------|------------------------|--------------------|-----------------------------|------------------------|-------------------------|
|                                 |                        |                    |                             |                        |                         |
| CuCl <sup>+</sup>               | - 0.01                 | 1.064              | 0.98                        | 0                      | 1.38                    |
| CuCl <sub>2</sub>               | - 0.69                 | 0.498              | 0.69                        | - 0.4                  | 0.93                    |
| CuCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | - 2.29                 | 0.009              | 0.55                        | - 1.0                  | 0.38                    |
| CuCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | - 4.59                 | -0.292             | 0.0                         | - 1.5                  | 0.004                   |
| Milieu                          | Force ionique<br>nulle | HCl<br>0.01 à 10 M | HClO <sub>4</sub><br>0.69 M | Force ionique<br>nulle | HCl, LiCl<br>0.1 à 10 M |
| Références                      | Helgeson<br>[ 105 ]    | Sato<br>[ 73 ]     | Mihailov<br>[ 107 ]         | Yasuhiro<br>[ 106 ]    | Sato<br>[ 72 ]          |

**Tableau III.4** : Les constantes de stabilité des chlorocomplexes du cuivre tirées de différents travaux de la littérature.

### Résultats et discussion

Les résultats expérimentaux obtenus pour le cuivre sont comme pour le cobalt représentés sous forme de courbes de partage ( voir II. Partie expérimentale ).

Le milieu utilisé ici est le chlorure de lithium, ce dernier permet d'atteindre des niveaux en chlorure plus élevés qu'avec le chlorure de nickel. De même que le nickel, le lithium n'est pas extrait ce qui évite toute interférence directe de celui ci sur l'extraction du cuivre.

L'établissement du modèle d'extraction du cuivre a été entrepris sur la base des données en milieu LiCl mais aussi en milieu NiCl<sub>2</sub>. Ces dernières proviennent d'un travail antérieur pour lequel la modélisation était restée incomplète, faute de données thermodynamiques sur l'association et l'hydratation de l'extractant.

Les affinements ont été conduits en parallèle. Le modèle correspondant à un milieu étant transposé à l'autre. Il s'agit alors, sans modification aucune des constantes d'équilibre, de changer les coefficients d'interaction B intervenant dans le calcul des coefficients d'activité. Pour passer du milieu LiCl au milieu NiCl<sub>2</sub> cela revient à remplacer :

- d'une part  $B_{Li/Cl} = 0.1283$  par  $B_{Ni/Cl} = 0.1039$

- d'autre part  $B_{Li/CuCl_2} = B_{Li/CuCl_3} = B_{Li/CuCl_4}$   
 par  $B_{Ni/CuCl_2} = B_{Ni/CuCl_3} = B_{Ni/CuCl_4}$ .

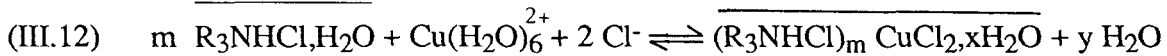
Si on retient les valeurs de  $B_{Li/Cl}$  et  $B_{Ni/Cl}$  de la littérature, le seul degré de liberté concernera la deuxième série de coefficients d'interaction.

Le modèle ainsi établi est présenté dans le tableau III.5. Il y correspond les figures III.20 A,B et III.21 ; elles permettent de comparer les points expérimentaux et les courbes calculées respectivement pour l'extraction du cuivre en fonction de la molalité en LiCl ( fig. III.20 B ) et pour les isothermes de partage de Cu à différents niveaux de concentration en NiCl<sub>2</sub> ( fig. III.21 ) et pour LiCl = 5.03 m ( fig. III.20 A ).

Dans ce modèle, il est à remarquer que la constante d'équilibre du monomère  $(R_3NHCl)CuCl_2$  est entachée d'une erreur appréciable. Cependant, cette espèce, bien que mineure, reste indispensable pour une meilleure restitution des données expérimentales. Rappelons que dans le cas du cobalt, cette stoechiométrie avait été rejetée.

Donc, contrairement à l'unique espèce  $(R_3NHCl)_2CuCl_2$  avancée dans la littérature [ 72,73,78,108,109 ], il faut considérer 2 espèces extraites supplémentaires ( voir tableau III.5 ).

L'extraction du cuivre peut être alors schématisée par la réaction :



avec  $m = 1, 2$  et  $3$  et  $x = 0$  pour  $m = 1$  et  $2$  et  $x = 1$  pour  $m = 3$ ; ( $y = m + 6 - x$ )

Il faut cependant reconnaître que les degrés d'hydratation des espèces extraites ont été considérés comme analogues à ceux du cobalt.

La figure III.22 représente une isotherme du cuivre en milieu LiCl = 4 m, obtenue par simulation et la répartition des espèces extraites. On remarque que l'évolution de chaque espèce est très semblable à celle décrite précédemment pour le cobalt, fig. III.6 (voir discussion au IV). Cependant, à la différence du cobalt, il apparaît l'espèce  $(R_3NHCl)CuCl_2$  qui toutefois reste très minoritaire.

| Coefficients stoechiométriques |                   |   |                 |  | Espèces                   | log $\beta_T$ | Phase     |
|--------------------------------|-------------------|---|-----------------|--|---------------------------|---------------|-----------|
| $R_3NHCl, H_2O$                | $Cu(H_2O)_6^{2+}$ | $Cl^-$  | $Ni^{2+}(Li^+)$ | Deshydratation<br>(yH <sub>2</sub> O)<br>éq.III.12 |                           |               |           |
| 0                              | 1                 | 1   | 0               | 1  | $CuCl(H_2O)_5^+$          | 0.279         | aqueuse   |
| 0                              | 1                 | 2   | 0               | 2  | $CuCl_2(H_2O)_4$          | - 0.69        | "         |
| 0                              | 1                 | 3   | 0               | 3  | $CuCl_3(H_2O)_3^-$        | - 2.29        | "         |
| 0                              | 1                 | 4   | 0               | 4  | $CuCl_4(H_2O)_2^{=}$      | - 4.59        | "         |
| 1                              | 0                 | 0   | 0               | - 1  | $R_3NHCl(H_2O)_2$         | 0.145         | organique |
| 2                              | 0                 | 0   | 0               | 0  | $(R_3NHCl, H_2O)_2$       | 1.57          | "         |
| 1                              | 1                 | 2   | 0               | 7  | $(R_3NHCl)CuCl_2$         | - 0.225       | "         |
| 2                              | 1                 | 2   | 0               | 8  | $(R_3NHCl)_2CuCl_2$       | 2.368         | "         |
| 3                              | 1                 | 2   | 0               | 8  | $(R_3NHCl)_3CuCl_2(H_2O)$ | 4.174         | "         |
| Coefficients d'interaction     |                   | $B_{Cu/Cl} = 0.065$ ; $B_{Ni/Cl} = 0.1039$ ; $B_{Li/Cl} = 0.1283$<br>$B_{Li/CuCl_2} = B_{Li/CuCl_3} = B_{Li/CuCl_4} = 0.12$<br>$B_{Ni/CuCl_2} = B_{Ni/CuCl_3} = B_{Ni/CuCl_4} = 0.10$ |                 |  |                           |               |           |

**Tableau III.5 :** Modèle retenu pour l'extraction du cuivre en milieu LiCl (ou NiCl<sub>2</sub>) par le chlorure de tri-iso-octylammonium dilué dans le diluant industriel.

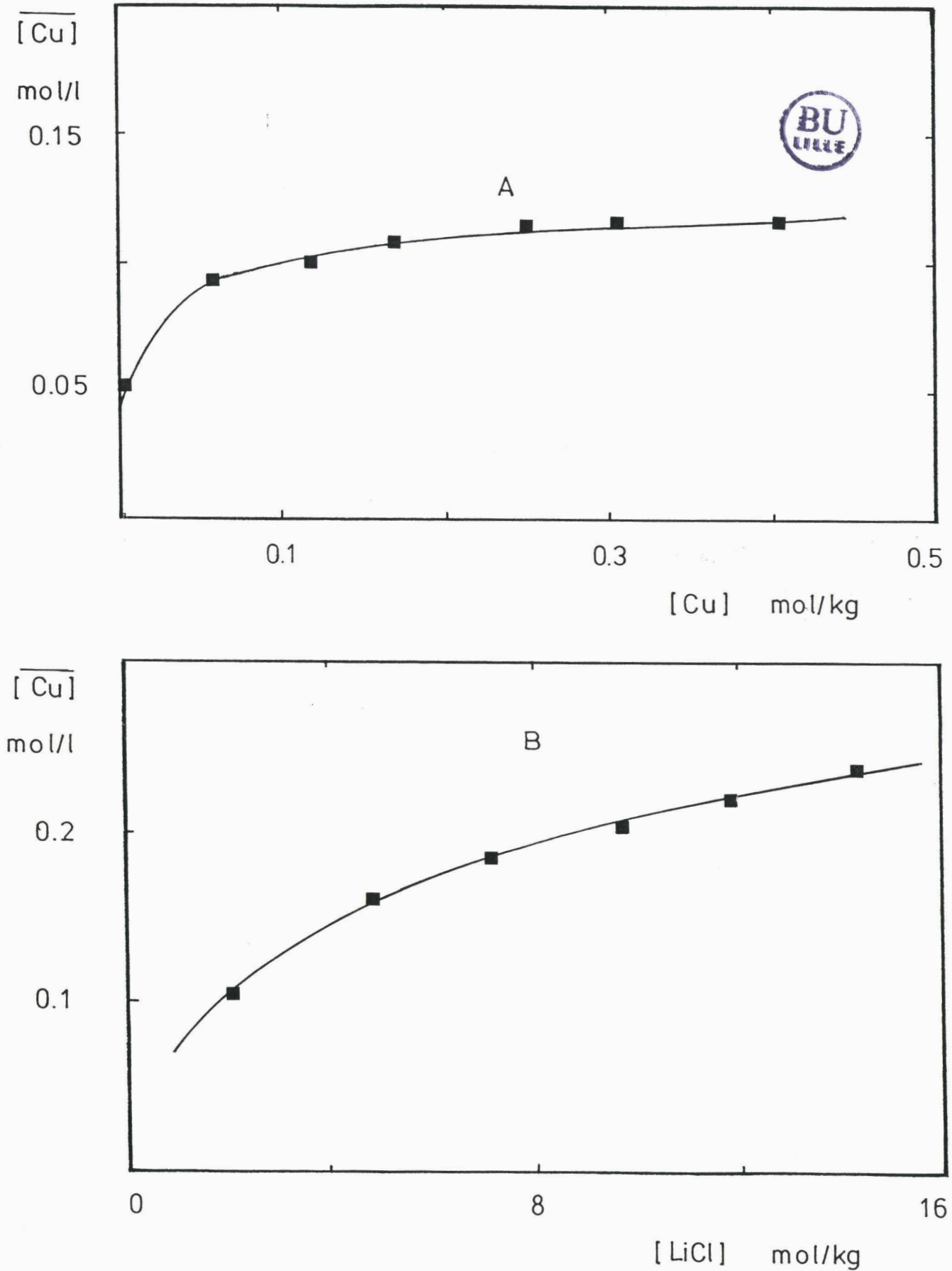


Figure III.20 : Extraction du cuivre par le chlorure de tri-iso-octylammonium 0.393 M :

A : isotherme d'extraction du cuivre pour  $\text{LiCl} = 5,03 \text{ m}$

B : extraction du cuivre en fonction de la molalité en  $\text{LiCl}$  (molalité initiale en  $\text{Cu}^{++} = 0,31 \text{ m}$ )

— : courbes calculées à partir du modèle présenté au tableau III.5

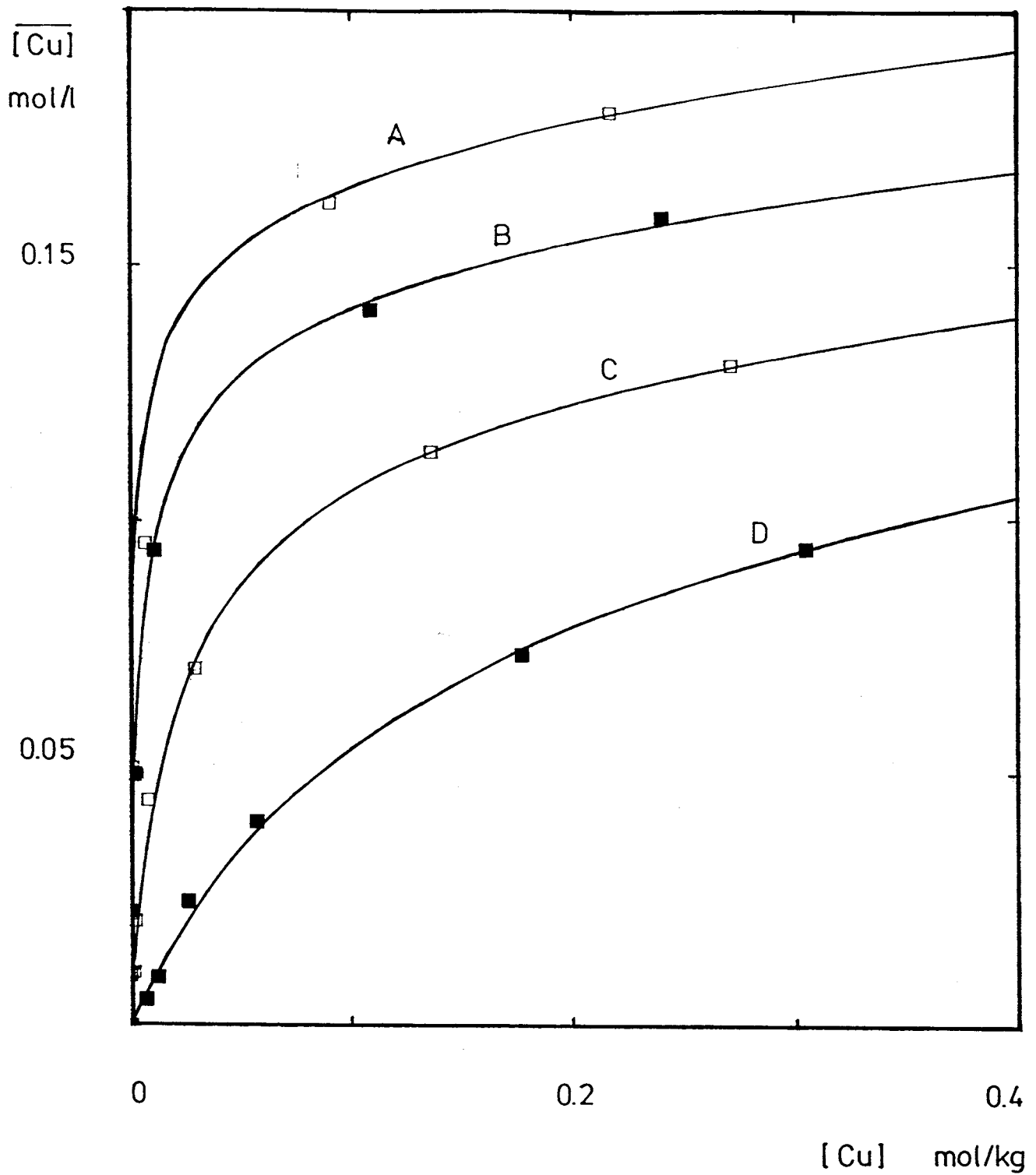


Figure III.21 : Isothermes de partage du cuivre en milieu  $NiCl_2$  avec  $\overline{TIOA, HCl} = 0,385 M$   
 $NiCl_2$  : A 3.65 m ; B 2.65 m ; C 1.70 m ; D 0.90 m  
 — : courbes calculées à partir de notre modèle (tableau III.5)

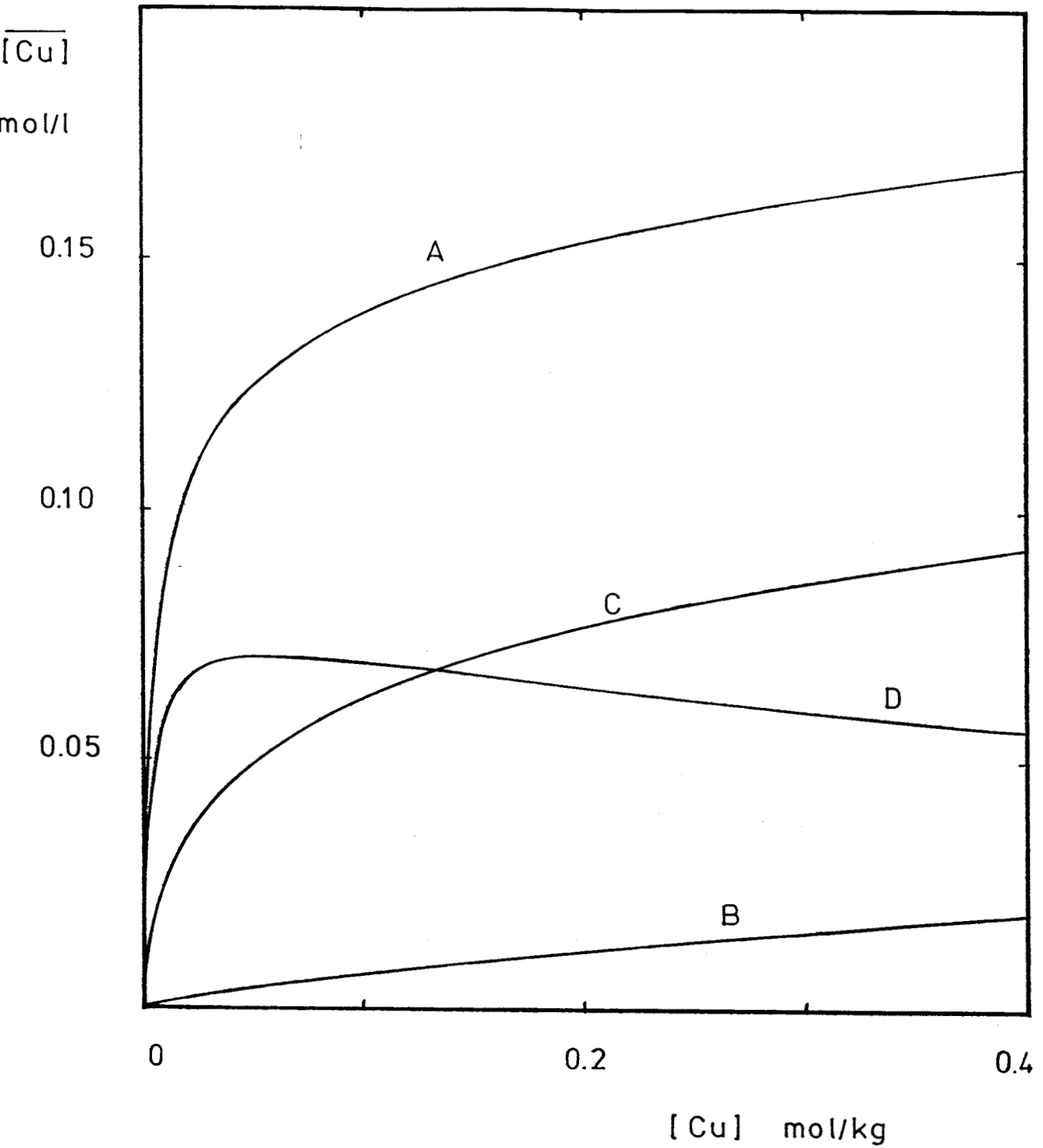


Figure III.22 : Courbes de répartition des espèces extraites du cuivre calculées à partir du modèle du tableau III.5 avec  $\overline{\text{TIOA}}, \text{HCl} = 0.4 \text{ M}$  et  $\text{LiCl} = 4 \text{ m}$   
 A : isotherme globale de partage du cuivre = B + C + D  
 B : l'espèce  $(\text{R}_3\text{NHCl})\text{CuCl}_2$  ; C :  $(\text{R}_3\text{NHCl})_2\text{CuCl}_2$  ; D :  $(\text{R}_3\text{NHCl})_3\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})$



## VI. EXTRACTION DU CUIVRE EN PRÉSENCE DU CHLORURE DE COBALT

Jusqu'à présent, l'extraction de  $\text{Co}^{++}$  et de  $\text{Cu}^{++}$  n'a été étudiée que dans des milieux totalement dissociés et en excès ( $\text{LiCl}, \text{NiCl}_2$ ) qui imposaient les coefficients d'activité des autres entités.

Or, industriellement, après une extraction globale de  $\text{Co} + \text{Cu}$ , il est nécessaire de les faire repasser en phase aqueuse : c'est l'opération de réextraction. Il est alors possible de les séparer en jouant sur les légères différences d'extractibilité, évaluées à l'aide des modèles précédents [ 68,69,71,72,82 ].

L'objectif recherché ici est d'appliquer les modèles établis précédemment aux binaires  $\text{CoCl}_2/\text{CuCl}_2$  afin de les valider ou, éventuellement, de les modifier. Il est important de remarquer que l'on atteint ici les limites d'applicabilité du modèle de calcul des coefficients d'activité. Comme tous les modèles proposés jusqu'à présent, il considère que les électrolytes sont des électrolytes forts. On peut donc encore l'utiliser, comme nous l'avons fait, lorsque le milieu support, totalement dissocié, est en large excès par rapport aux constituants formant des complexes. Cette fois, le milieu va être constitué d'entités qui réagissent entre elles en fortes proportions, ce qui va nous éloigner des conditions de validité des équations de calcul des coefficients d'activité.

### . Résultats et discussion

Les données expérimentales consistent dans le suivi simultané du cuivre et du cobalt extrait pour des molalités croissantes en  $\text{CoCl}_2$ . Les figures III.23,24 et 25 les représentent ainsi que les courbes calculées à partir des modèles précédents.

On remarque que la correspondance entre courbes calculées et mesures expérimentales est moins bonne que précédemment ( pour l'ensemble des données d'extraction du cuivre, la reliabilité est de 10 %, pour l'extraction du cobalt elle est de 9 % ).

Un tel écart résulte :

- de l'insuffisance évoquée précédemment du modèle de Bromley de calcul des coefficients d'activité. Son amélioration est envisageable mais demanderait un travail fondamental considérable puisqu'il reviendrait à remettre en cause tous les modèles actuels de calcul des coefficients d'activité

- de la connaissance imparfaite des constantes de stabilité des chlorocomplexes du cuivre ( $\text{CuCl}_n^{2-n}$ ). Les valeurs fixées, dans nos calculs, semblent les plus plausibles. Cependant, faute de données expérimentales fiables et significatives, il nous est impossible de les recalculer.

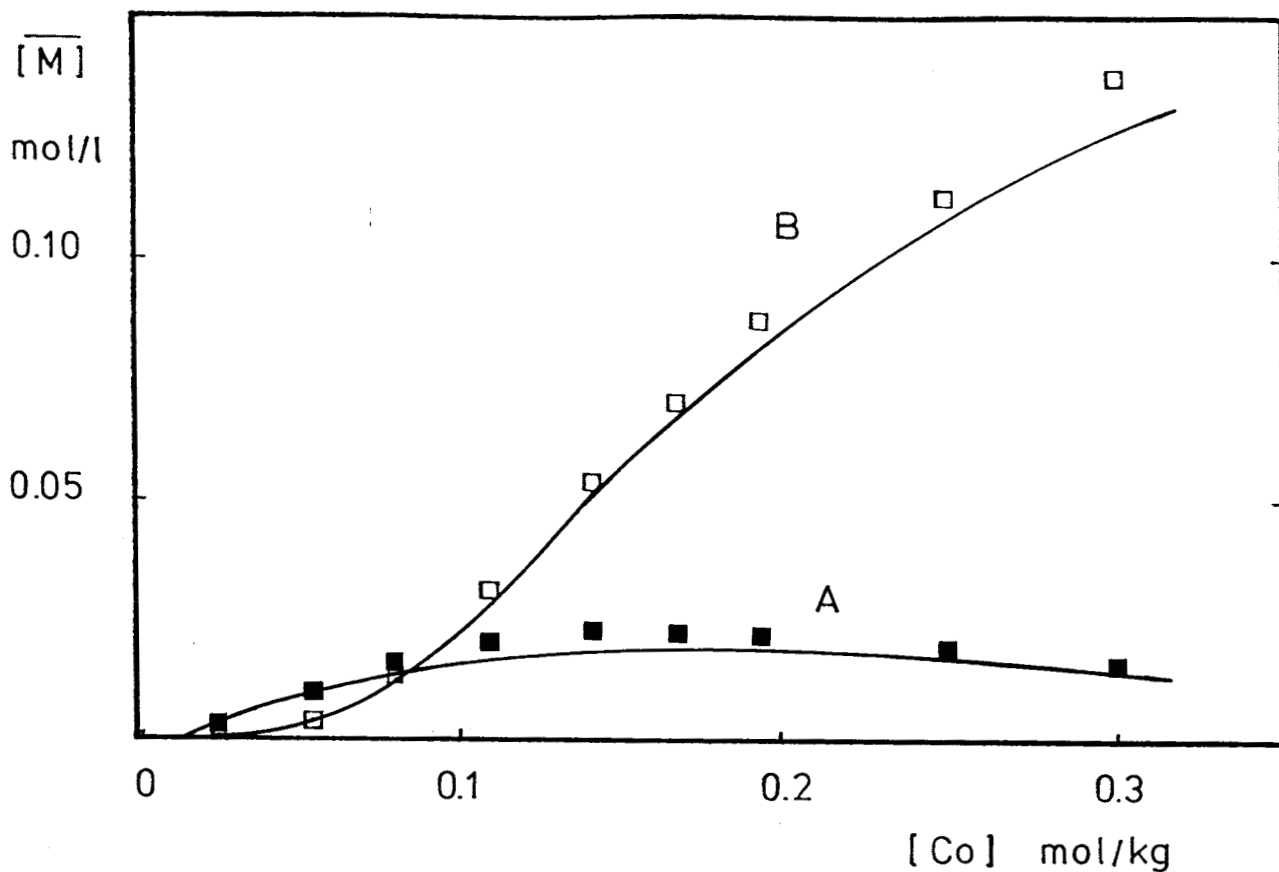


Figure III.23 : Evolution de l'extraction simultanée du cuivre (A) et du cobalt (B) en fonction de la molalité en chlorure de cobalt à l'équilibre ( $M = \text{Cu, Co}$ ) avec  $\text{TIOA, HCl} = 0.388 \text{ M}$  et  $[\text{Cu}^{++}] = 0.05 \text{ m}$   
 —: courbes calculées à partir des modèles présentés aux tableaux III.2 et 5

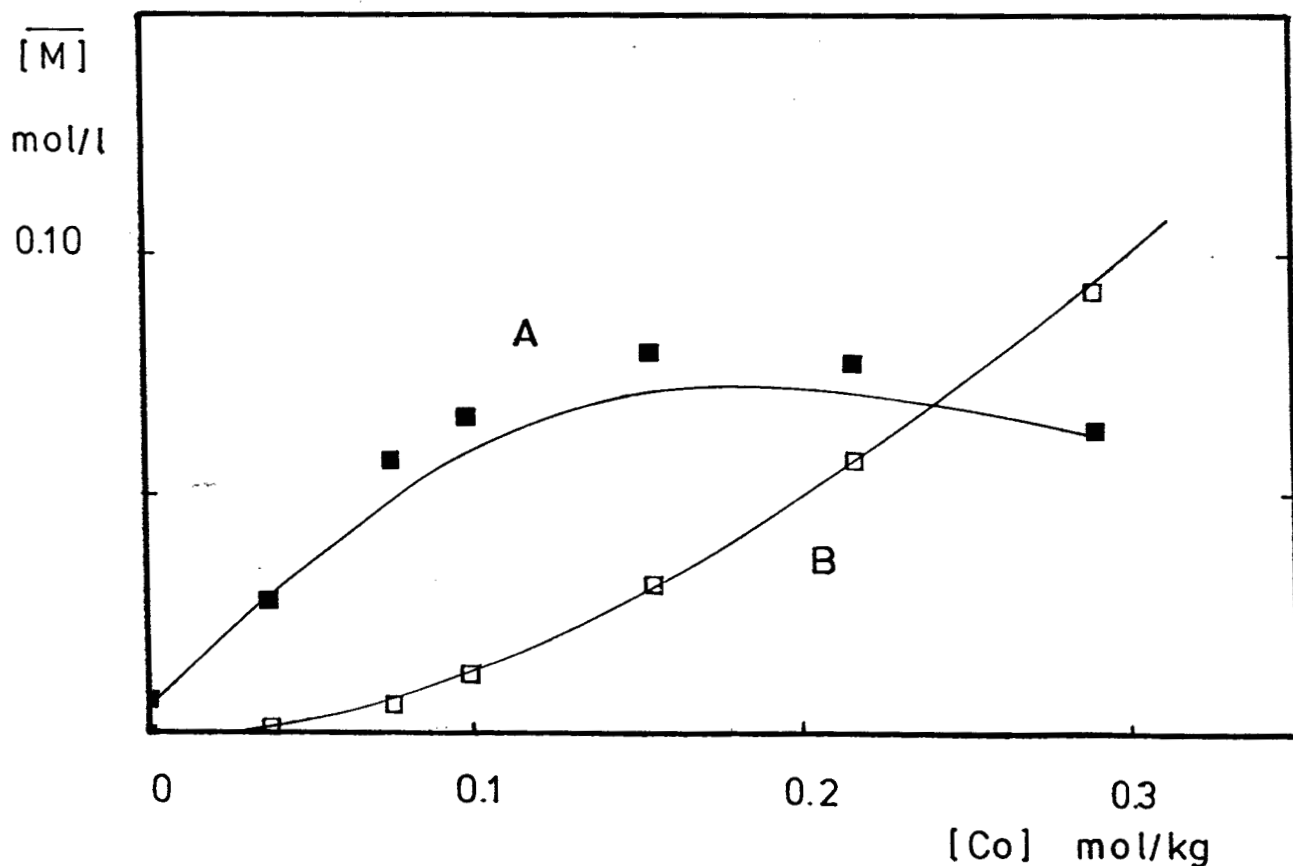


Figure III.24 : Voir fig. III.23, mais avec  $[\text{Cu}^{++}] = 0.2 \text{ m}$

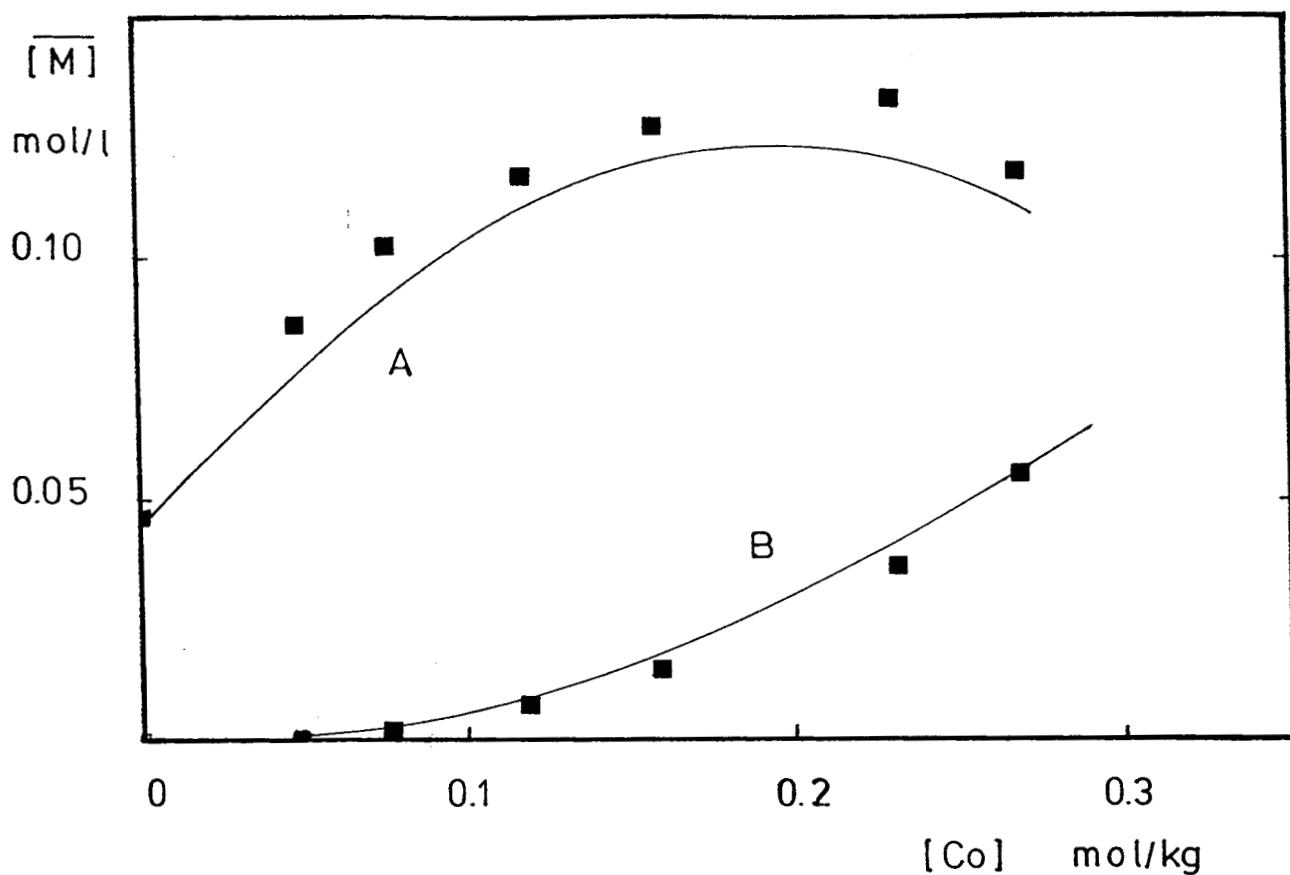


Figure III.25: Voir fig. III.23  
avec  $[Cu^{++}] = 0.5 \text{ m}$ ; ( $M = Cu, Co$ )

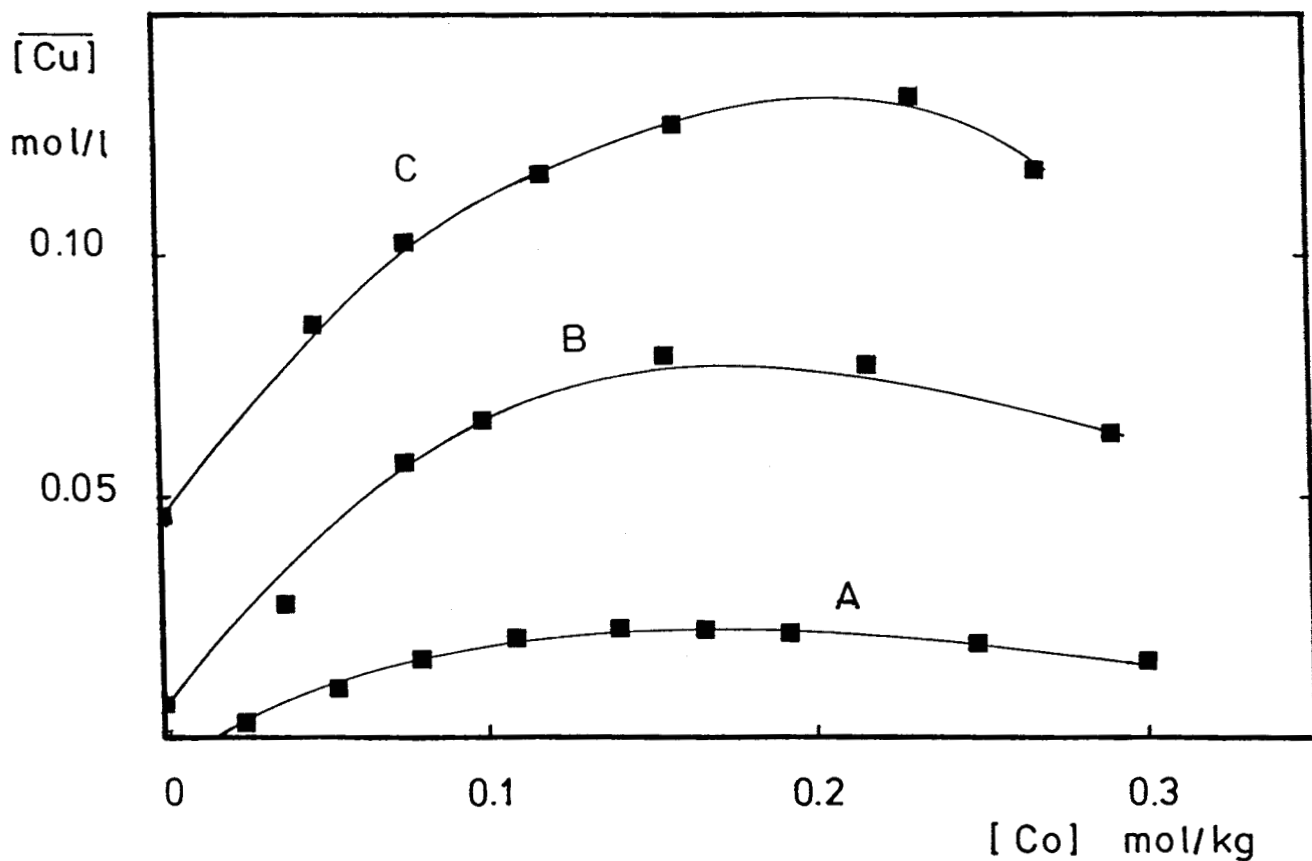


Figure III.26: Evolution de l'extraction du cuivre en fonction de la concentration en chlorure de cobalt à l'équilibre  $[Cu^{++}]$ : A 0.05 m ; B 0.2 m ; C 0.5 m  
—: courbes calculées à partir du modèle obtenu au tableau III.6 (Reliabilité = 3 %)

| $R_3NHCl, H_2O$   | $Co_{aq}^{++}$ | $Cu_{aq}^{++}$ | $Cl^-$ | Deshydratation | Espèces                   | $\log \beta_T$ |
|---|----------------|----------------|--------|----------------|---------------------------|----------------|
| 0   | 1              | 0              | n      | -              | $CoCl_n^{2-n}$            | Tableau III.1  |
| 2   | 1              | 0              | 2      | 8              | $(R_3NHCl)_2CoCl_2$       | 0.280          |
| 3   | 1              | 0              | 2      | 8              | $(R_3NHCl)_3CoCl_2, H_2O$ | 2.414          |
| 0   | 0              | 1              | 1      | 1              | $CuCl(H_2O)_5^+$          | 0.00           |
| 0   | 0              | 1              | 2      | 2              | $CuCl_2(H_2O)_4$          | -0.907         |
| 0   | 0              | 1              | 3      | 3              | $CuCl_3(H_2O)_3^-$        | -1.272         |
| 0   | 0              | 1              | 4      | 4              | $CuCl_4(H_2O)_2^{2-}$     | -4.590         |
| 1   | 0              | 1              | 2      | 7              | $(R_3NHCl)CuCl_2$         | -0.563         |
| 2   | 0              | 1              | 2      | 8              | $(R_3NHCl)_2CuCl_2$       | 1.228          |
| 3   | 0              | 1              | 2      | 8              | $(R_3NHCl)_3CuCl_2, H_2O$ | 4.255          |
| 1   | 0              | 0              | 0      | -1             | $R_3NHCl(H_2O)_2$         | 0.145          |
| 2   | 0              | 0              | 0      | 0              | $(R_3NHCl, H_2O)_2$       | 1.570          |
| Coefficients d'interaction : $B_{Co/Cl} = 0.1016$ ; $B_{Cu/Cl} = 0.065$<br>$B_{Cu,Co/CuCl_x} = B_{Cu,Co/CoCl_x} = 0.10$ |                |                |        |                |                           |                |

**Tableau III.6 :** Modèle de représentation de la coextraction du cuivre en présence du chlorure de cobalt pour les  $\log \beta_T$  des chlorocomplexes  $CuCl_2(H_2O)_4$  et  $CuCl_3(H_2O)_3^-$  affinés en même temps que ceux des espèces du cuivre extraites.

A noter que lorsqu'on affine les constantes de stabilité des chlorocomplexes  $\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$  et  $\text{CuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3^-$  en même temps que celles des espèces extraites (la constante de l'espèce  $\text{CuCl}(\text{H}_2\text{O})_5^+$  est maintenue fixe), on assiste à une nette amélioration de l'ajustement des courbes de partage du cuivre et du cobalt (tableau III.6). Les figures III.26 et 27 correspondantes donnent une fiabilité globale pour le cuivre qui passe de 10 à 3 % et pour le cobalt de 9 à 7 %.

On peut donc conclure au rôle déterminant joué par les valeurs attribuées aux constantes de formation des complexes aqueux.

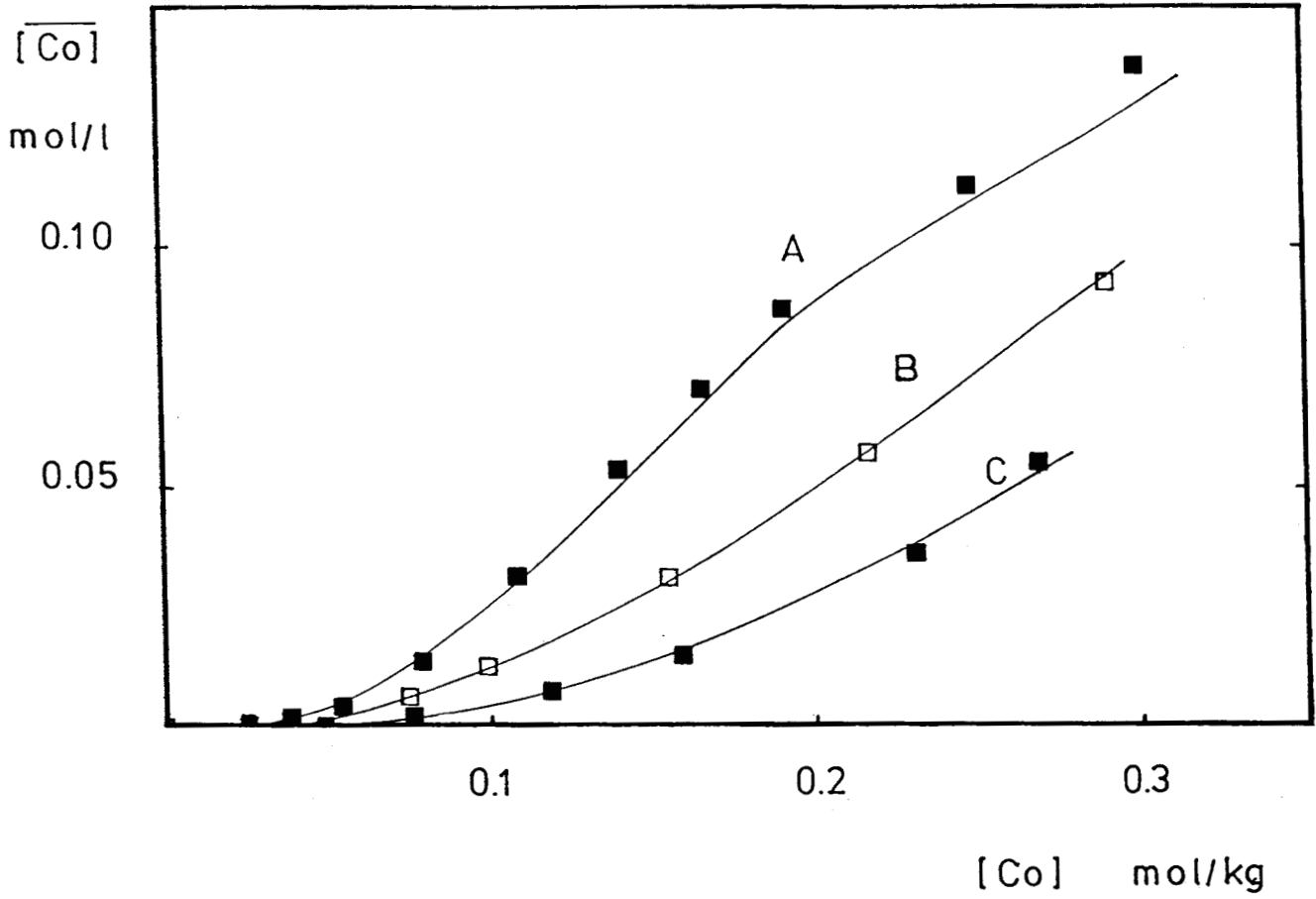


Figure III.27 : Isothermes d'extraction du cobalt en présence du cuivre à des concentrations différentes A,B et C (voir fig. III.26)  
 —: courbes calculées à partir du modèle représenté au tableau III.6 (Reliabilité = 7%)

## **CHAPITRE IV**

### **EXTRACTION DU CUIVRE ET DU COBALT EN MILIEU ACIDE CHLORHYDRIQUE**

Les solutions industrielles de chlorure de nickel soumises à l'extraction en vue de la séparation du cobalt et du cuivre contiennent des concentrations plus ou moins importantes en acide chlorhydrique, selon le système d'attaque choisi pour la lixiviation du minerai [110,111]. Par exemple, dans le procédé Falconbridge [ 10 ] la solution issue de l'attaque est environ 2 M en  $\text{NiCl}_2$  et 5M en HCl.

Or contrairement au chlorure de nickel, dont le cation est chimiquement inerte vis-à-vis de l'extractant, le proton de l'acide chlorhydrique quant à lui entre en compétition avec les métaux en présence lors de l'extraction par les amines.

Ainsi de nombreuses études sur l'extraction en milieu HCl montrent une perte d'efficacité de l'extraction pour des concentrations très élevées en HCl [ 53,68,71,81,83,92,111,112 ].

## I. PARTIE EXPÉRIMENTALE

La procédure analytique concernant les contacts entre phases aqueuses et phases organiques ainsi que les dosages des métaux (  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  ) et les suivis de l'évolution de l'eau coextraite sont semblables à ceux décrits pour le milieu  $\text{NiCl}_2$  ( chap. III, paragraphe III ). Les dosages de l'acide extrait en excès sont effectués en milieu eau/alcool ( voir chap. II, paragraphe I.1.2. ).

## II. EXTRACTION DU COBALT EN PRÉSENCE D'ACIDE CHLORHYDRIQUE : RÉSULTATS ET DISCUSSION

La figure IV.1 représente les isothermes de partage du cobalt pour trois niveaux différents en HCl. On s'aperçoit que l'isotherme relative à une concentration élevée en HCl (12,5 m) vient se placer sous celle tracée à  $[\text{HCl}] = 10$  m. Le même phénomène est retrouvé sur le figure IV.2 dans laquelle est portée la concentration du cobalt extrait en fonction de la molalité en HCl. Le maximum d'extraction se situe vers  $[\text{HCl}] = 10,5$  m ; au delà, l'extraction du cobalt devient de moins en moins efficace. Une telle diminution de l'extraction du cobalt résulte de la compétition entre HCl et  $\text{CoCl}_2$  ou mieux entre les entités organiques  $\text{CoCl}_4^{2-}$  et  $\text{HCl}_2^-$  puisque cette dernière a été suggérée dans des travaux antérieurs [ 76,113 ].

Dans ce chapitre, en plus de l'extraction du cobalt, représentée sur les figures précédentes, ont été suivies conjointement l'extraction de l'eau et celle de l'excès d'acide par rapport à la stoechiométrie  $\text{R}_3\text{NHCl}$ .



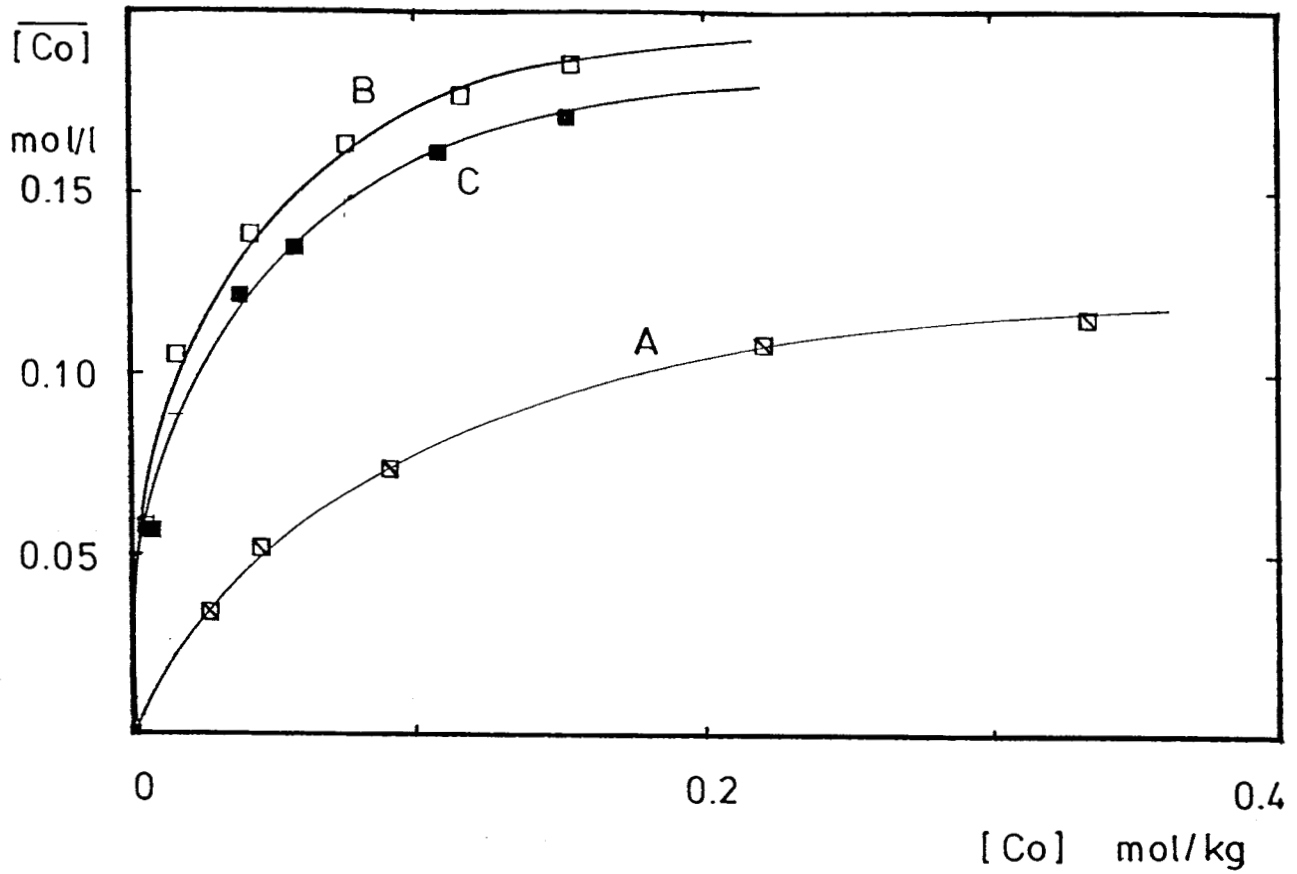


Figure IV.1 : Isothermes de partage du cobalt pour différents niveaux en HCl avec TIOA, HCl 0.41 M  
[HCl] : A 4.2 m ; B 10 m ; C 12.5 m  
— : courbes calculées à partir du modèle relatif au tableau IV.1 (Reliabilité = 6 %)

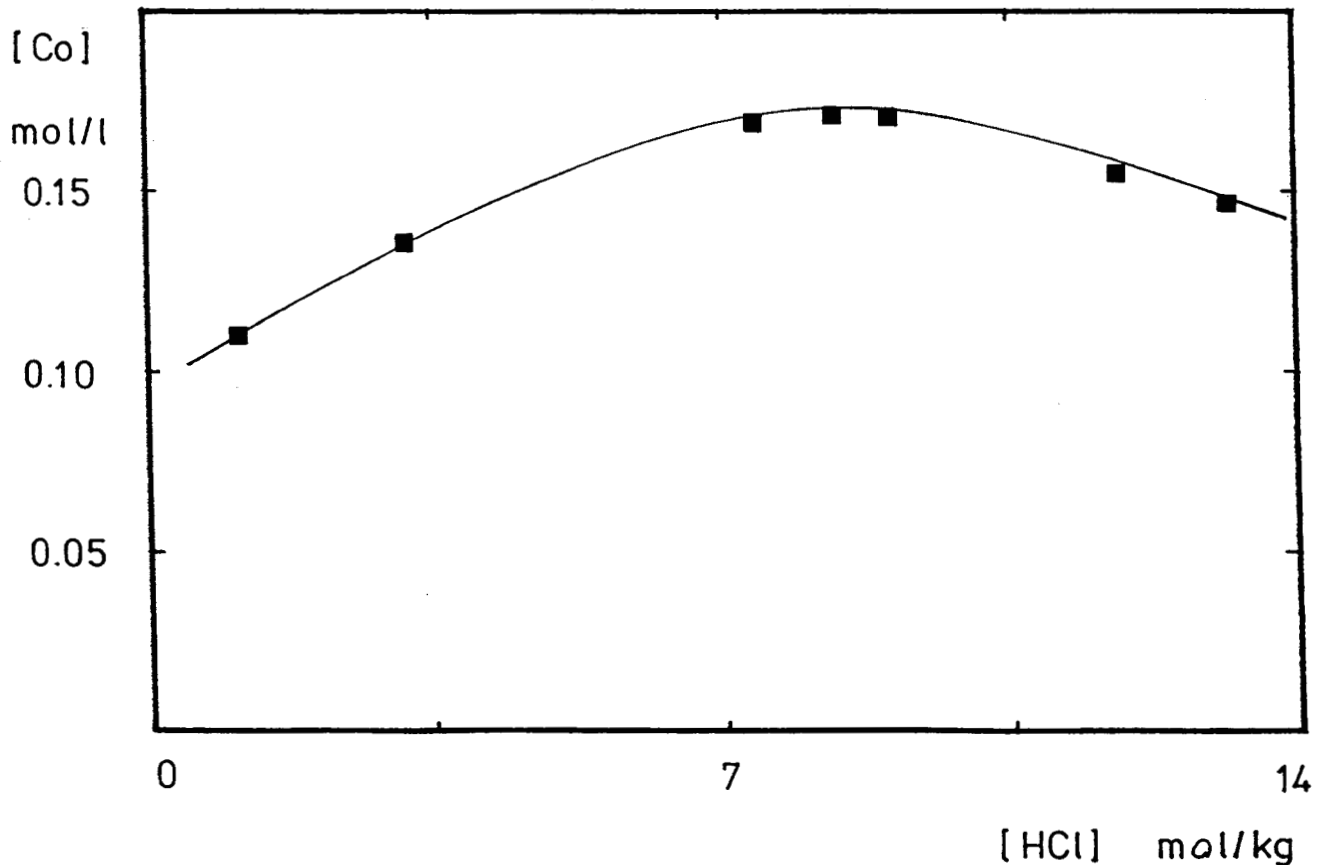


Figure IV.2 : Evolution de l'extraction du cobalt en fonction de la molalité en HCl ; avec TIOA, HCl 0.41 M  
et  $\text{Co}^{++}$  initial = 0.33 m  
— : courbe relative aux espèces du tableau IV.1 (Reliabilité = 4 %)

Les figures IV.3 et 4 montrent une variation de l'eau organique et de l'acide extrait en excès inversement proportionnelle à la quantité de cobalt extrait. On retrouve la compétition évoquée précédemment. Alors que la concentration de HCl extrait est proportionnelle à la concentration du HCl de départ, celle de l'eau passe par un minimum.

Tous ces résultats expérimentaux ont été traités à l'aide du programme d'affinement AFFINEX en tenant compte de la présence de toutes les entités mises en évidence dans les chapitres précédents, à savoir celles résultant de :

- l'hydratation et l'association de l'extractant
- l'extraction d'un excès d'acide

en plus des espèces extraites du cobalt.

Comme précédemment, le modèle a été progressivement retouché de manière à conduire à une représentation convenable des données expérimentales. L'affinement des constantes de stabilité des nouvelles espèces extraites et des coefficients d'interaction

(  $BH/CoCl_2 = BH/CoCl_3 = BH/CoCl_4$  ) est effectué sur les courbes de partage du cobalt. Les valeurs obtenues sont ensuite utilisées pour calculer les concentrations organiques en  $\overline{HCl}$  et  $\overline{H_2O}$  qui sont comparées aux mesures expérimentales. On procède ainsi par essais successifs jusqu'à obtenir une reliabilité d'ensemble satisfaisante.

Si le modèle obtenu en milieu  $NiCl_2/LiCl$  est directement appliqué aux données expérimentales des milieux acides, on obtient les résultats illustrés par la figure IV.5. On constate que le modèle ne s'applique avec succès qu'à l'isotherme de partage du cobalt relative à un faible niveau d'acidité (  $[ HCl ] = 4,2 \text{ m}$  ) pour lequel la coextraction de l'acide est négligeable. Par contre, lorsque la concentration en HCl augmente, le modèle conduit à sous estimer l'extraction du cobalt, c'est-à-dire que la coextraction de l'acide est telle qu'elle contrecarre trop celle du cobalt. Dans ces conditions, les espèces extraites habituelles sont insuffisantes pour expliquer l'extraction du cobalt, il est donc logique d'envisager de nouvelles formes du type  $\overline{(R_3NHCl)_m H_n CoCl_{2+n} (H_2O)_x}$  dans lesquelles le cobalt existerait sous forme de complexe acide.

L'introduction de  $\overline{(R_3NHCl)_2 HCoCl_3}$  comme espèce extraite additionnelle conduit à des isothermes du cobalt calculées satisfaisantes (fig. IV.6). Cependant, elle ne peut être retenue car elle aboutit à une extraction excessive de HCl (fig. IV.7).

Après plusieurs tentatives on en est arrivé à retenir l'espèce  $\overline{(R_3NHCl)_4 HCo_2Cl_5, H_2O}$  qui est seule à donner un bon compromis d'ajustement pour les isothermes de partage du cobalt

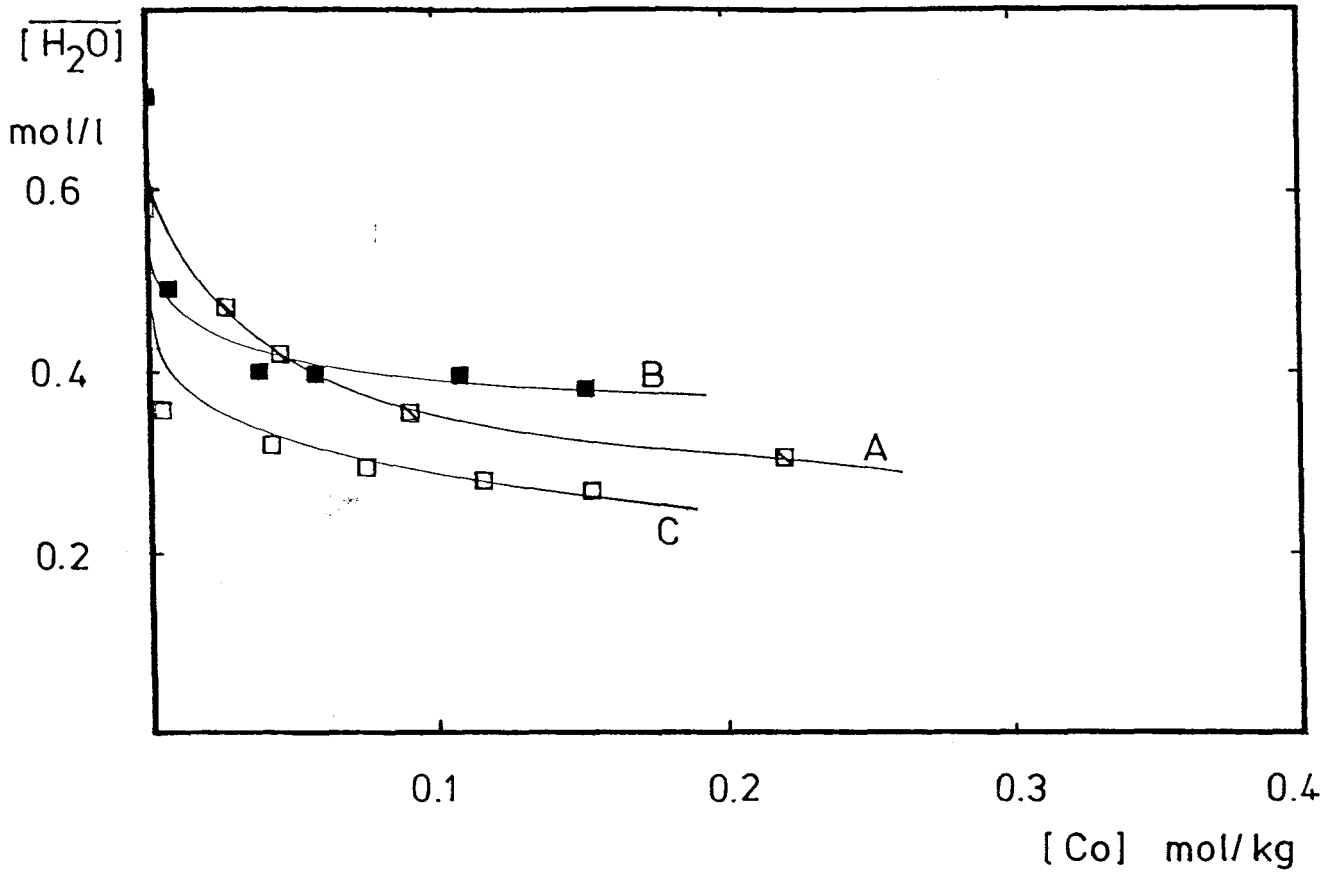


Figure IV.3 : Evolution de la coextraction de l'eau en fonction de la molalité du cobalt à l'équilibre

□ : conditions expérimentales de la fig. IV.1  
 [HCl] : A 4.2 m ; B 10 m ; C 12.5 m  
 — : courbes relatives au modèle du tableau IV.1

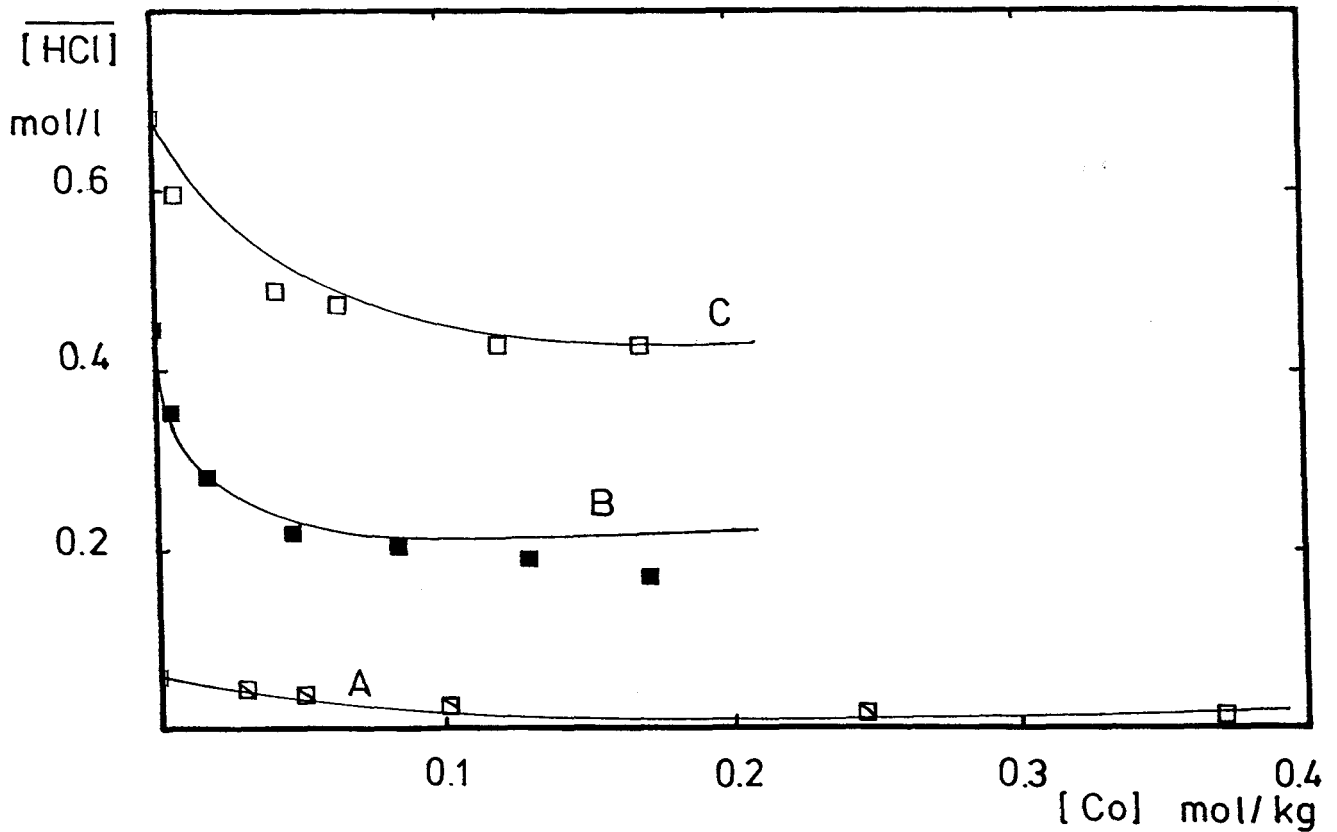


Figure IV.4 : Variation de la concentration en HCl extrait en excès, en fonction de la molalité du cobalt à l'équilibre

□ : conditions expérimentales des fig. IV.1 et 3  
 [HCl] : A 4.2 m ; B 10 m ; C 12.5 m  
 — : courbes calculées à partir du modèle retenu au tableau IV.1

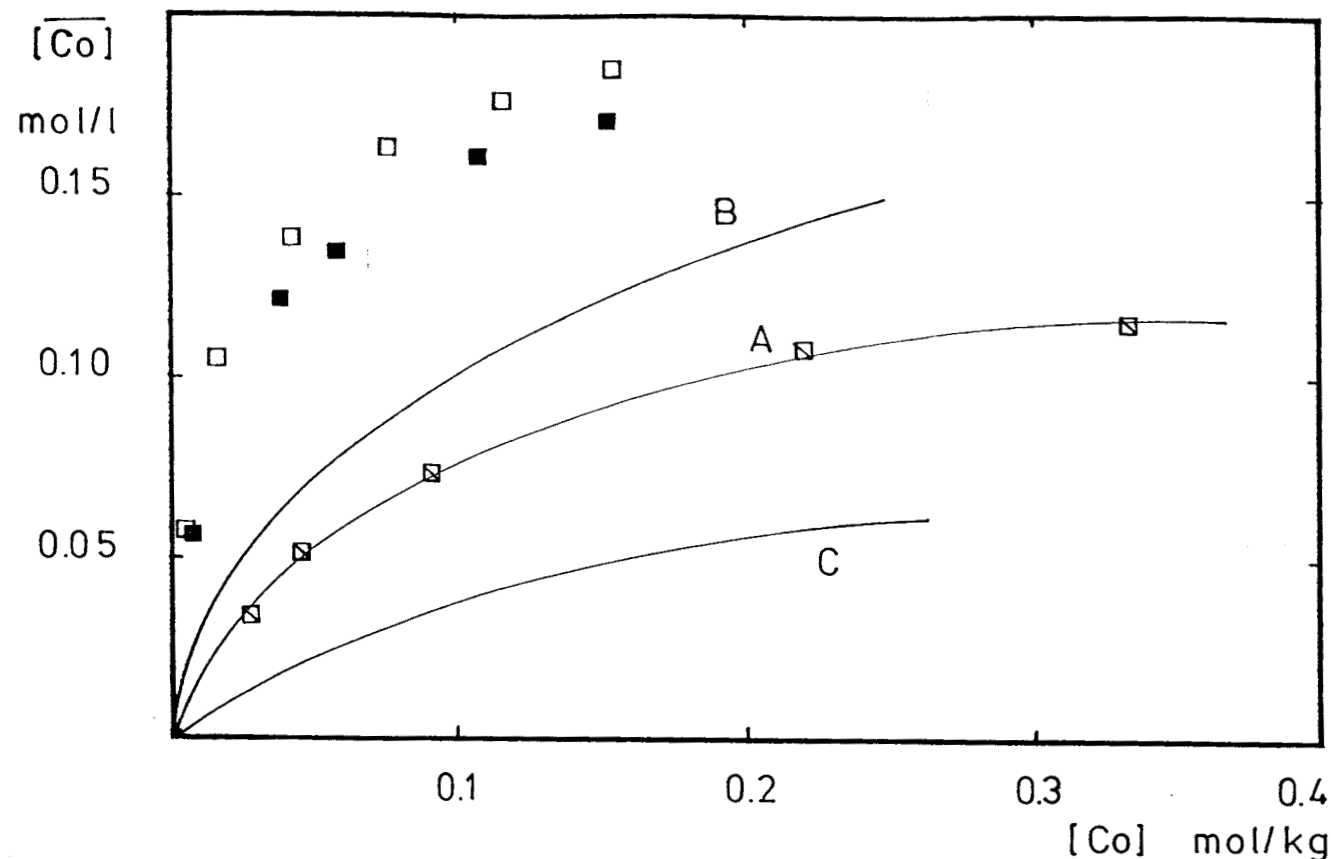


Figure IV.5: Isothermes d'extraction du cobalt pour différents niveaux en acide chlorhydrique  
 $\square$  : conditions expérimentales de la fig. IV.1, ( $\square = A$ ,  $\square = B$ ,  $\blacksquare = C$ )  
 — : application directe du modèle obtenu pour le milieu  $\text{NiCl}_2$  (tableau III.2)

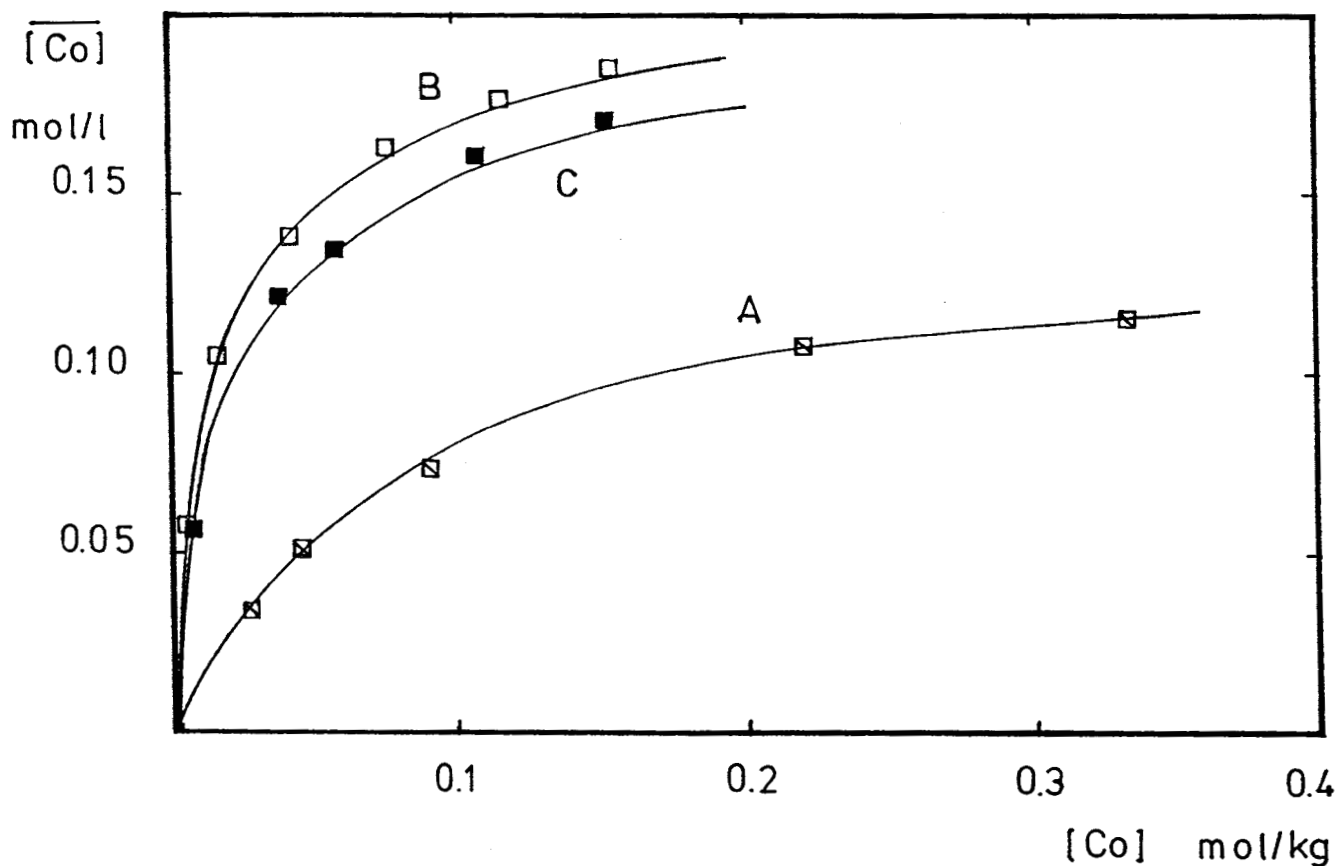


Figure IV.6: Isothermes d'extraction du cobalt en milieu HCl  
 $\square$  : conditions expérimentales de la fig. IV.1, ( $\square = A$ ,  $\square = B$ ,  $\blacksquare = C$ )  
 $[\text{HCl}]$  : A 4.2 m ; B 10 m ; C 12.5 m  
 — : courbes calculées après remplacement dans le tableau IV.1 de l'espèce  $(\text{R}_3\text{NHCl})_4\text{HCo}_2\text{Cl}_5(\text{H}_2\text{O})$  par  $(\text{R}_3\text{NHCl})_2\text{HCoCl}_3$

d'une part (fig. IV.1 et 2) et pour les courbes d'extraction de l'eau (fig. IV.3) et celles de l'acide chlorhydrique en excès (fig. IV.4) d'autre part. A noter que les mesures expérimentales soumises à l'affinement sont, comme dans les chapitres précédents, corrigées de la valeur des essais à blanc (concentrations en  $H_2O$ ,  $HCl$  et cobalt extraites par le diluant industriel).

Le tableau IV.1 correspond au modèle ainsi obtenu. Il regroupe toutes les espèces susceptibles d'intervenir lors de l'extraction du cobalt, en milieu acide ou neutre, par le chlorure de tri-iso-octylammonium. A remarquer que la valeur de la constante d'équilibre de  $(R_3NHCl)_4HCO_2Cl_5, H_2O$  est assez corrélée à celle du coefficient d'interaction entre  $H^+$  et  $CoCl_2$ ,  $CoCl_3^-$  et  $CoCl_4^{2-}$ .

| $R_3NHCl, H_2O$   | $Co(H_2O)_6^{2+}$ | $Cl^-$ | $H^+$ | Deshydratation | Espèces                      | $\log \beta_T$ | Phase |
|---|-------------------|--------|-------|----------------|------------------------------|----------------|-------|
| 0   | 1                 | 1      | 0     | 1              | $CoCl(H_2O)_5^+$             | - 0.340        | aq    |
| 0   | 1                 | 2      | 0     | 4              | $CoCl_2(H_2O)_2$             | - 3.240        | "     |
| 0   | 1                 | 3      | 0     | 5              | $CoCl_3(H_2O)^-$             | - 6.070        | "     |
| 0   | 1                 | 4      | 0     | 6              | $CoCl_4^{2-}$                | - 8.640        | "     |
| 1   | 0                 | 0      | 0     | - 1            | $R_3NHCl(H_2O)_2$            | 0.145          | org   |
| 2   | 0                 | 0      | 0     | 0              | $(R_3NHCl, H_2O)_2$          | 1.570          | "     |
| 1   | 0                 | 1      | 1     | - 1            | $R_3NHCl, HCl(H_2O)_2$       | - 1.903        | "     |
| 1   | 0                 | 2      | 2     | 1              | $R_3NHCl(HCl)_2$             | - 7.893        | "     |
| 2   | 0                 | 1      | 1     | 0              | $(R_3NHCl, H_2O)_2 HCl$      | - 0.764        | "     |
| 2   | 1                 | 2      | 0     | 8              | $(R_3NHCl)_2CoCl_2$          | 0.28           | "     |
| 3   | 1                 | 2      | 0     | 8              | $(R_3NHCl)_3CoCl_2(H_2O)$    | 2.414          | "     |
| 4   | 2                 | 5      | 1     | 15             | $(R_3NHCl)_4HCO_2Cl_5(H_2O)$ | - 0.988        | "     |
| Coefficients d'interaction : $B_{Co/Cl} = 0.1016$ ; $B_{H/Cl} = 0.1433$ ; $B_{H/CoCl_x} = 0.10$ |                   |        |       |                |                              |                |       |

**Tableau IV.1** : Modèle final pour l'extraction du cobalt par le chlorure de tri-iso-octylammonium, en milieu chlorure.

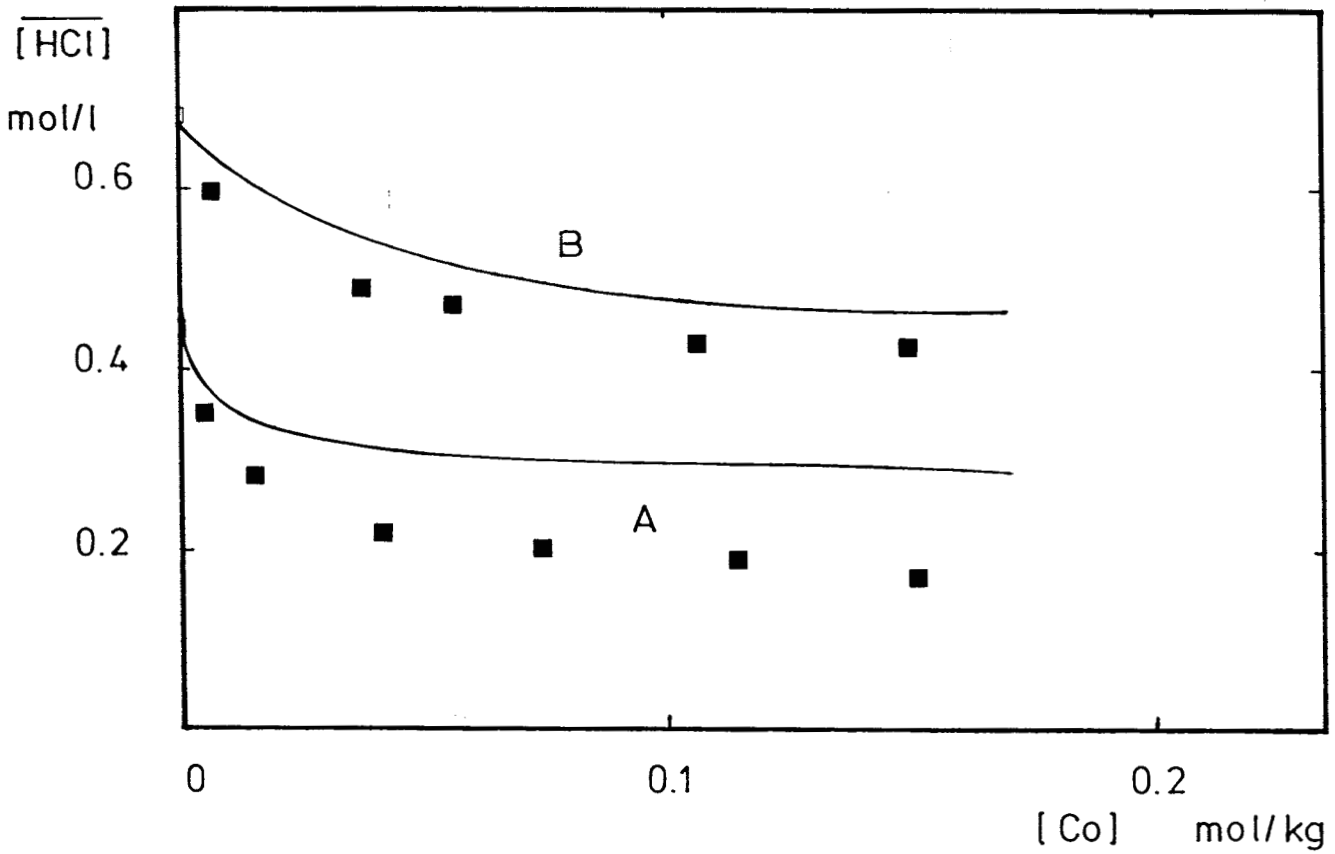


Figure IV.7 : Extraction de HCl en fonction de la concentration du cobalt à l'équilibre  
 [HCl] : A 10 m ; B 12.5 m  
 — : courbes calculées dans les mêmes conditions que la fig. IV.6

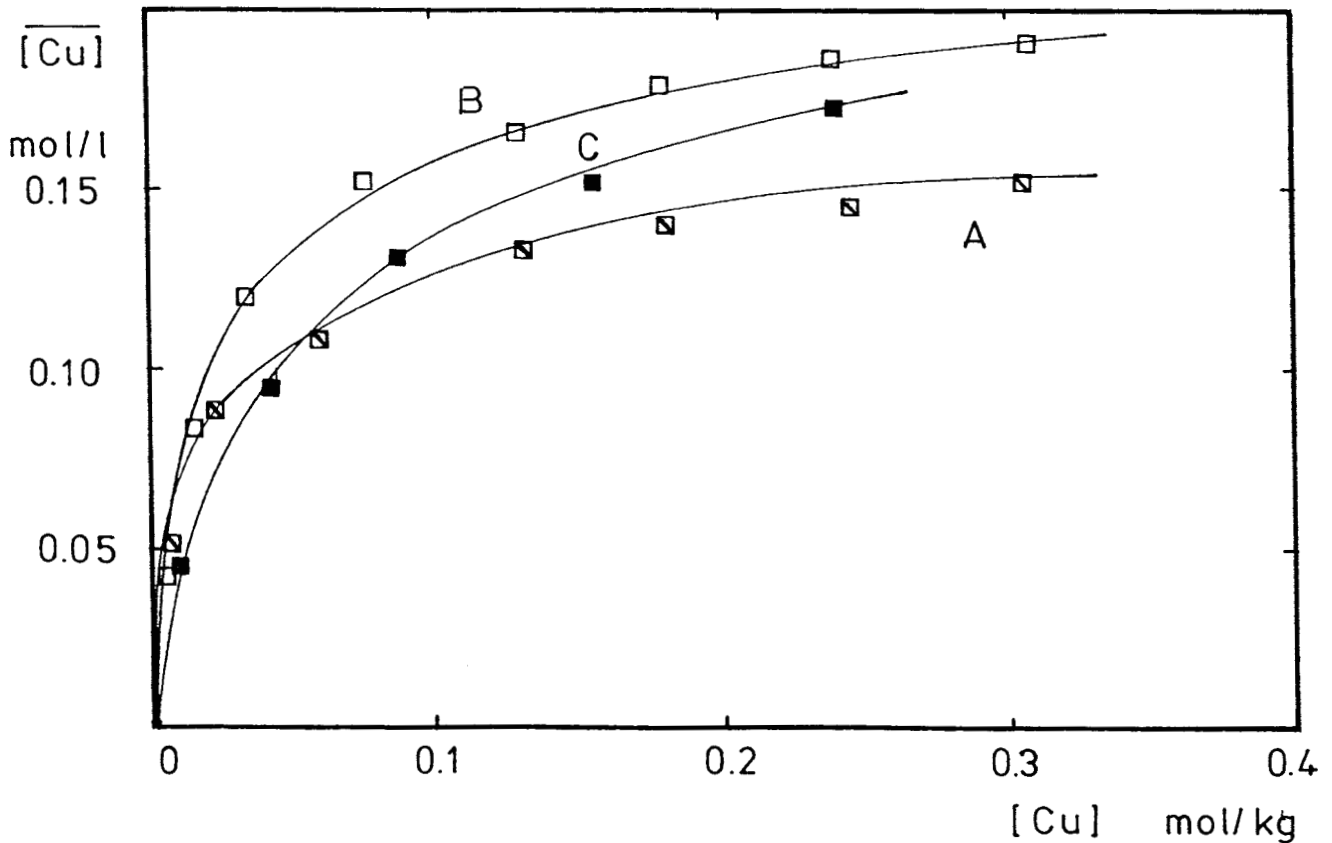


Figure IV.8 : Isothermes d'extraction du cuivre pour différents niveaux en acide chlorhydrique avec TIOA, HCl 0.388 M  
 [HCl] : A 4.2 m ; B 8.7 M ; C 10.8 m  
 — : courbes calculées à partir du modèle final d'extraction du cuivre en milieu HCl (tableau IV.2)

### III. EXTRACTION DU CUIVRE EN MILIEU ACIDE CHLORHYDRIQUE

#### Résultats et discussion

L'extraction du cuivre en milieu acide chlorhydrique a été étudiée dans les mêmes conditions et suivant la même procédure que celle concernant le cobalt en présence d'HCl ; à savoir : le suivi simultané de l'extraction du cuivre, de l'eau et de l'excès d'acide.

Le modèle obtenu pour l'extraction du cuivre dans ce milieu est représenté dans le tableau IV.2. On constate que dans ce modèle, on retrouve toutes les espèces définies auparavant (tableau III.5) pour les milieux LiCl et NiCl<sub>2</sub>, à l'exception du complexe (R<sub>3</sub>NHCl)<sub>4</sub>HCu<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> qui n'apparaît qu'en milieu HCl. On notera que la stoechiométrie de cette espèce est la même que celle retenue pour le cobalt. Sa présence est indispensable pour une bonne restitution, par le modèle, des mesures expérimentales et en particulier pour l'évolution de l'eau et de l'acide extraits. Certaines espèces ont permis d'obtenir de très bons affinements uniquement pour les courbes de distribution du métal, alors qu'elles ne traduisaient aucunement l'extraction de l'eau et de l'acide.

Les figures IV.8, 9, 10 et 11 permettent de comparer les données expérimentales et les courbes calculées à partir du modèle retenu (tableau IV.2). Les figures IV.8, 10 et 11 correspondant aux isothermes du cuivre pour différents niveaux en HCl, tandis que la figure IV.9 représente l'évolution de l'extraction du cuivre en fonction de la concentration en HCl [ 69,114 ]. Cette dernière figure traduit le même phénomène que celui observé pour le cobalt (fig. IV.2) : la courbe comporte un maximum au delà duquel l'extraction du cuivre diminue régulièrement avec l'augmentation de la concentration en HCl. On remarque que le maximum d'extraction pour le cuivre est atteint vers [ HCl ] = 9 m (fig. IV.9), alors qu'il est de 10,5 m pour le cobalt [ 69,71,80,109,114 ].

Les figures IV.10 et 11 représentent l'eau et l'acide extraits en fonction de la concentration du cuivre en phase aqueuse et sont donc à rapprocher des figures IV.8 et 9. Comme pour le cobalt, elles font apparaître une variation inverse de celle du métal extrait.

| $R_3NHCl, H_2O$  | $Cu(H_2O)_6^{2+}$ | $Cl^-$ | $H^+$ | Deshydratation | Espèces                   | $\log \beta_T$ | Phase |
|--|-------------------|--------|-------|----------------|---------------------------|----------------|-------|
| 0  | 1                 | 1      | 0     | 1              | $CuCl(H_2O)_5^+$          | 0.279          | aq    |
| 0  | 1                 | 2      | 0     | 2              | $CuCl_2(H_2O)_4$          | - 0.69         | "     |
| 0  | 1                 | 3      | 0     | 3              | $CuCl_3(H_2O)_3^-$        | - 2.29         | "     |
| 0  | 1                 | 4      | 0     | 4              | $CuCl_4(H_2O)_2^{2-}$     | - 4.59         | "     |
| 1  | 0                 | 0      | 0     | - 1            | $R_3NHCl(H_2O)_2$         | 0.145          | org   |
| 2  | 0                 | 0      | 0     | 0              | $(R_3NHCl, H_2O)_2$       | 1.57           | "     |
| 1  | 0                 | 1      | 1     | - 1            | $R_3NHCl, HCl(H_2O)_2$    | - 1.903        | "     |
| 1  | 0                 | 2      | 2     | 1              | $R_3NHCl(HCl)_2$          | - 7.893        | "     |
| 2  | 0                 | 1      | 1     | 0              | $(R_3NHCl, H_2O)_2 HCl$   | - 0.764        | "     |
| 1  | 1                 | 2      | 0     | 7              | $(R_3NHCl)CuCl_2$         | - 0.225        | "     |
| 2  | 1                 | 2      | 0     | 8              | $(R_3NHCl)_2CuCl_2$       | 2.368          | "     |
| 3  | 1                 | 2      | 0     | 8              | $(R_3NHCl)_3CuCl_2, H_2O$ | 4.174          | "     |
| 4  | 2                 | 5      | 1     | 16             | $(R_3NHCl)_4 HCu_2Cl_5$   | - 4.062        | "     |
| Coefficients d'interaction : $B_{Cu/Cl} = 0.065$ ; $B_{H/Cl} = 0.1433$<br>$B_{H/CuCl_2} = B_{H/CuCl_3} = B_{H/CuCl_4} = 0.125$ |                   |        |       |                |                           |                |       |

**Tableau IV.2** : Modèle général retenu pour l'extraction du cuivre en milieux chlorures par le chlorhydrate de tri-iso-octylamine.



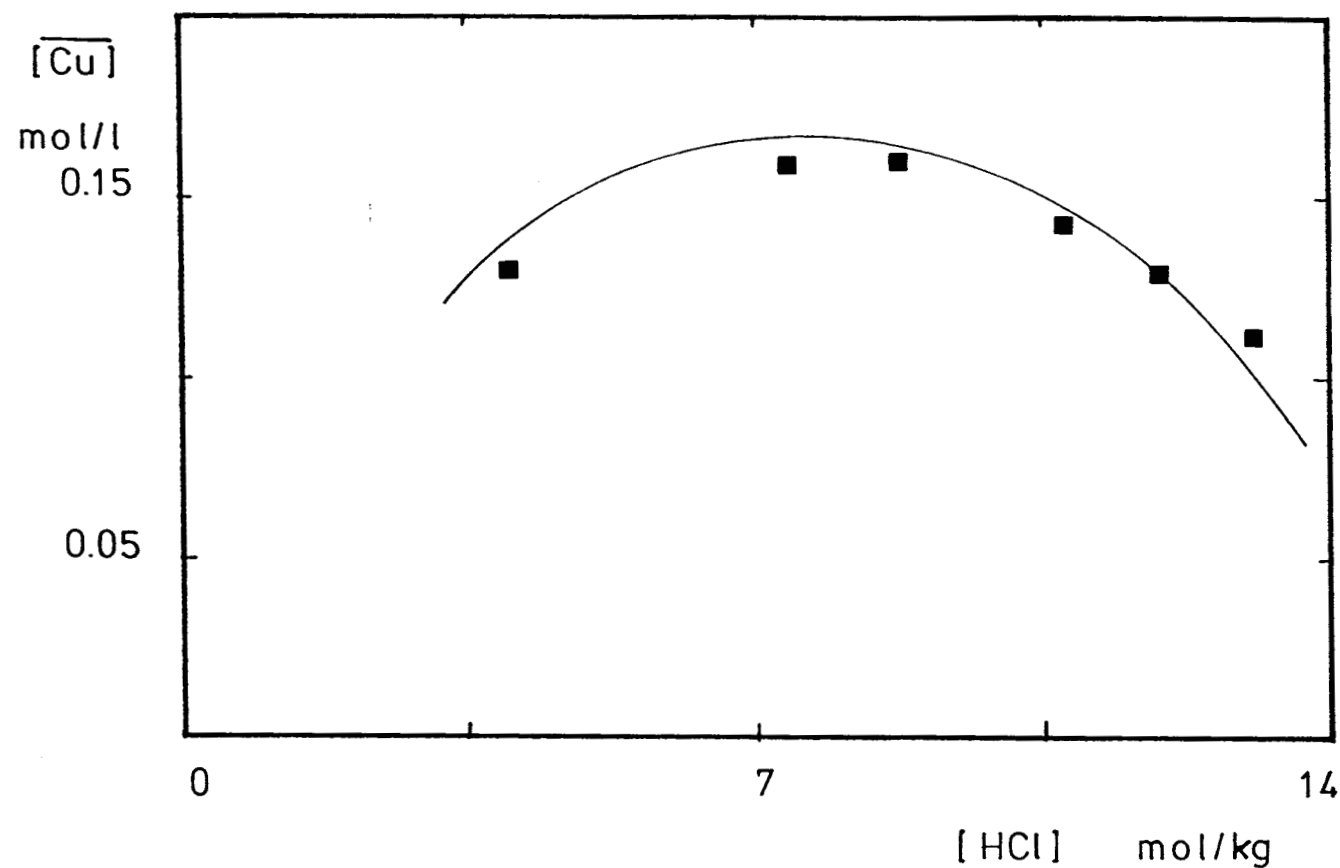


Figure IV.9 : Evolution de l'extraction du cuivre, en fonction de la molalité en HCl avec  $\overline{\text{TIOA}}_{\text{HCl}} 0.388 \text{ M}$  et  $\text{Cu}^{++}$  initial = 0.30 m  
 — : courbes calculées d'après le modèle retenu au tableau IV.2 (voir fig. IV.8)

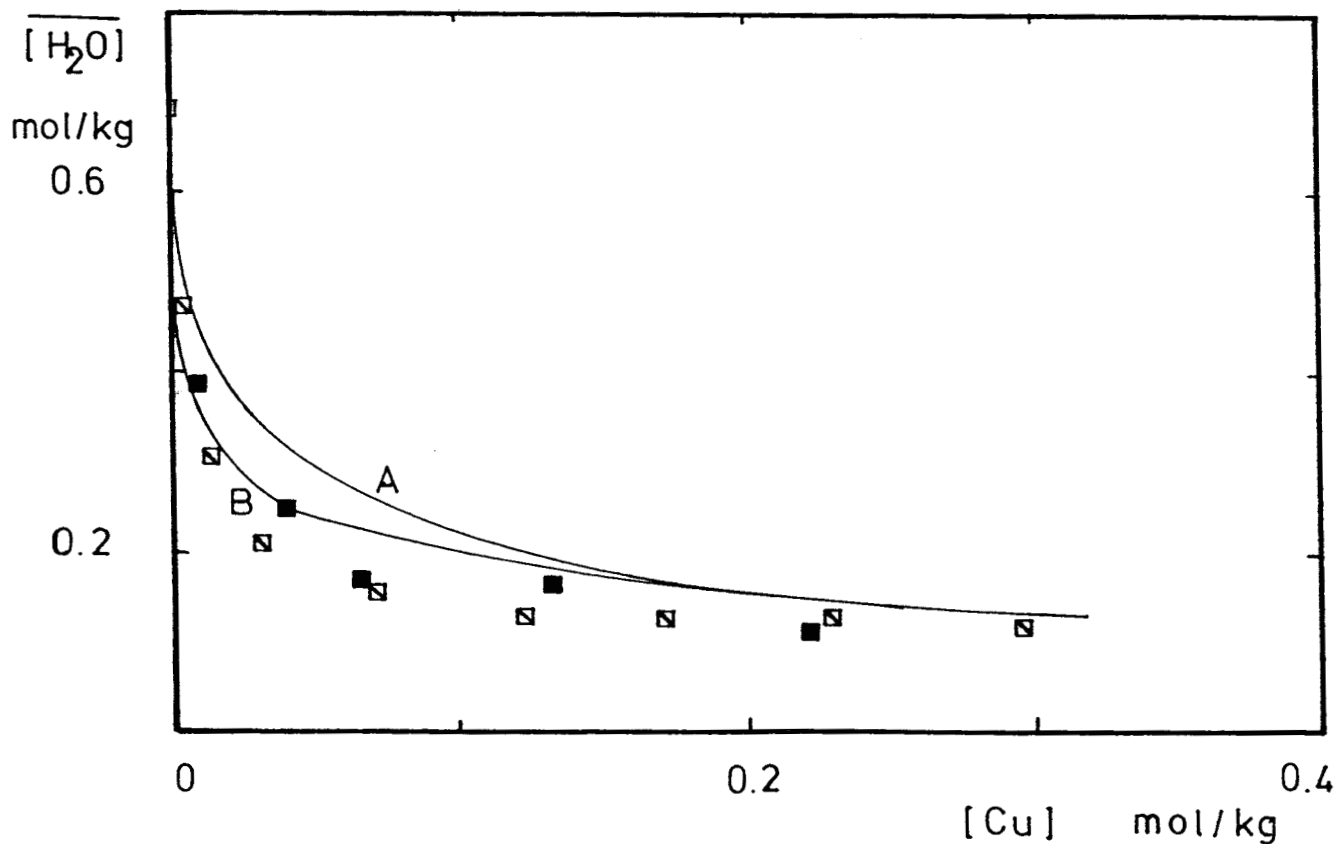


Figure IV.10 : Evolution de l'extraction de l'eau, en fonction de la molalité du cuivre à l'équilibre  
 ■, □ : conditions expérimentales de la fig. IV.8  
 [HCl] : A 4.2 m ; B 10.8 M  
 — : courbes calculées sur la base du modèle du tableau IV.2

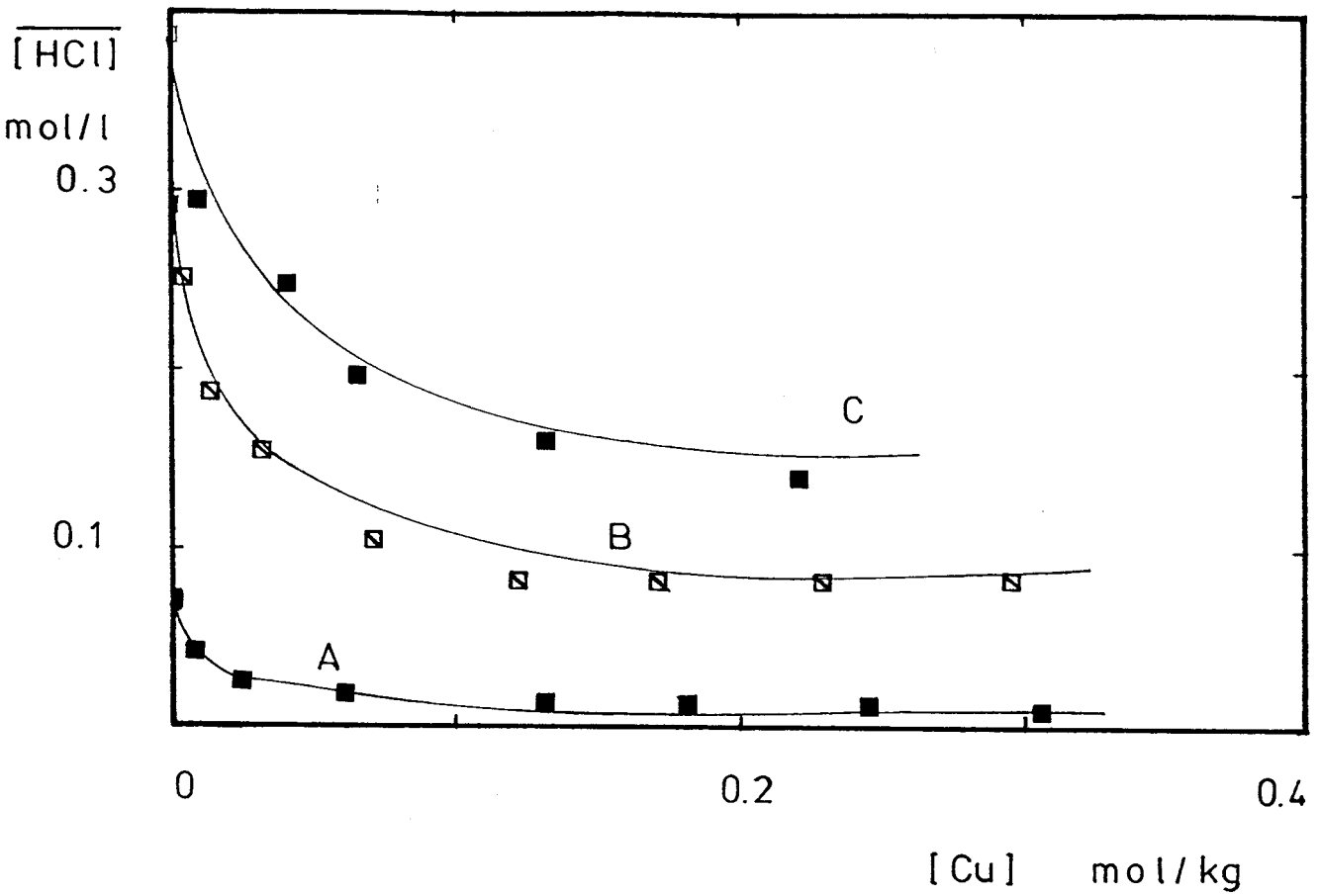


Figure IV.11 : Extraction de l'acide en excès, en fonction de la molalité du cuivre à l'équilibre

- : conditions expérimentales des fig. IV.8 et 10
- [HCl] : A 4.2 m ; B 8.7 m ; C 10.8 m
- : courbes calculées d'après le modèle retenu au tableau IV.2

Les reliabilités sont moins satisfaisantes que précédemment. Elles peuvent s'expliquer par des erreurs systématiques puisque certaines expérimentations ont été effectuées sur des lots différents de phase extractante et par des imprécisions liées à l'évolution assez rapide de la phase organique. Il faut aussi ajouter que, d'un point de vue fondamental, on en est resté aux chlorocomplexes  $\text{CuCl}_n^{2-n}$  en phase aqueuse. Cependant, il ne serait pas impossible que des complexes acides du type  $\text{H}_x\text{CuCl}_n^{2+x-n}$  soient présents et que leur introduction puisse apporter un progrès dans l'interprétation des données.

#### IV. APPLICATION DU MODELE AU CALCUL DES INSTALLATIONS D'EXTRACTION

L'un des aspects de la modélisation dont il a été question dans les chapitres précédents est la mise en évidence des phénomènes impliqués dans l'extraction et leur caractérisation par des paramètres fondamentaux.

L'autre application très importante du modèle est la simulation des profils de concentration dans une unité d'extraction, l'objectif étant la séparation optimale des métaux de valeur. Un programme (INSTALLEX) a été développé dans ce sens au laboratoire [49]. Les calculs supposent que chaque étage se comporte en étage théorique, c'est-à-dire que les phases en sortent à l'équilibre. Ceci est généralement vrai pour les unités utilisant des mélangeurs-décanteurs. Le modèle thermodynamique précédent est donc directement applicable.

Le programme INSTALLEX permet d'évaluer toute configuration d'installation puisque, il est possible de choisir :

- le nombre d'étages ,
- la position des phases entrantes (alimentation aqueuse, solutions de lavage, de réextraction, extractant ...) leur nombre et leur composition ,
- la position des sorties (soutirage complet ou partiel) ,
- les dérivations en indiquant l'étage de provenance et celui d'arrivée ,
- et évidemment les débits.

La composition de l'alimentation est généralement connue, on obtient les profils de concentration des différents éléments et en particulier les valeurs aux sorties. Les simulations sont reprises en jouant sur les paramètres précédents jusqu'à obtenir une configuration satisfaisante, c'est-à-dire qui répond aux contraintes de pureté que l'on s'était fixé. Il est donc envisageable, sur cette base, de passer à l'expérimentation au stade du laboratoire de manière à prendre en compte les aspects cinétiques et hydrodynamiques.

Nous n'avions pas la possibilité de mettre en oeuvre un pilote de séparation du cobalt et du cuivre en milieu  $\text{NiCl}_2$  qui d'ailleurs est excessivement compliqué. Ce sont donc les résultats publiés dans un brevet FALCONBRIDGE [10] et décrivant les performances de trois unités différentes de séparation Co/Cu qui ont été utilisés comme éléments de comparaison. Malheureusement le nombre d'étages réels n'est pas indiqué ni les conditions expérimentales précises. Cependant les débits sont connus de même que les concentrations. Comme il s'agit de ne dégager que les grandes lignes, les indications fournies sont suffisantes. Ajoutons que pour simplifier, on a assimilé les molarités qui y figurent aux molalités.

L'alimentation a la composition suivante :

Co=1.53 ou 1.87 ou 1.88 g/l

Cu=0.88 ou 1.36 ou 1.24 g/l

Ni=120 g/l

$\text{H}^+$ =4.4 M

$\text{Cl}^-$ =8.6 M

La phase organique extractante contient 10 % de chlorhydrate de TIOA, soit 0.28 M.

Trois schémas qui comportent des unités d'extraction, de réextraction du cobalt et de réextraction du cuivre ont été testés :

- le premier, avec une simple circulation de phase extractante (fig.IV.12,tableau IV.3)
- le second, où la phase organique est divisée en deux parties (fig. IV.13,tableau IV.4)
- le troisième, où la phase organique scindée en deux parties comporte également un by-pass (fig.IV.14,tableau IV.5).

Les figures IV.12,13 et 14 représentent les schémas d'extraction mis en oeuvre et les tableaux qui y sont associés permettent de comparer les résultats obtenus par Falconbridge aux valeurs issues des simulations. L'objectif étant d'obtenir un éluat cobalt de pureté maximale (rapport Co/Cu optimal).

Les essais pilotes de Falconbridge et nos simulations conduisent aux mêmes conclusions. Cependant, si on récapitule les rapports Co/Cu dans l'éluat cobalt, on obtient respectivement :

|           |      |                |      |              |
|-----------|------|----------------|------|--------------|
| Schéma 1: | 7    | (Falconbridge) | 17   | (Simulation) |
| Schéma 2: | 125  | "              | 1300 | "            |
| Schéma 3: | 1100 | "              | 5000 | "            |

Les différences sont tout à fait explicables :

- La simulation donne les rapports optimum, puisque l'équilibre parfait existe à la sortie des étages alors que pour des étages réels, il faut prendre en compte l'efficacité d'étage qui peut s'éloigner de 100 %

- Les résultats publiés par Falconbridge correspondent à une installation qui n'était pas à l'état stationnaire. En effet, les bilans matière intermédiaires ou correspondant aux sorties bouclent très mal. On a respectivement pour les trois schémas, les écarts suivants entre sortie et entrée :

( Co:+4% ; +18% ; +28 % ) ( Cu:-13% ; -6% ; +28% )

Cela démontre toute la difficulté d'avoir un pilote qui ne soit pas en dérive malgré les précautions prises. C'est d'ailleurs le schéma le plus compliqué qui conduit aux écarts les plus élevés. A ce titre, l'intérêt de la simulation apparaît clairement

- Lorsque l'on atteint des rapports Co/Cu élevés, l'analyse devient difficile et les résultats peuvent être faussés.

- Pour terminer, il est apparu, par simulation, que la revendication concernant l'amélioration de la pureté de l'éluat Co correspondant au passage du schéma 2 (fig. IV.13) au schéma 3 (fig. IV.14) n'était pas fondée. En effet, les débits sont différents et si on applique au schéma 2 les débits organiques et aqueux du schéma 3 on obtient tout à fait la même performance puisque le rapport Co/Cu dans l'éluat Co devient de l'ordre de 5000.

- Nos simulations conduisent à des concentrations notablement plus élevées en HCl dans l'éluat cobalt, ce qui traduit certainement l'utilisation d'un diluant différent.

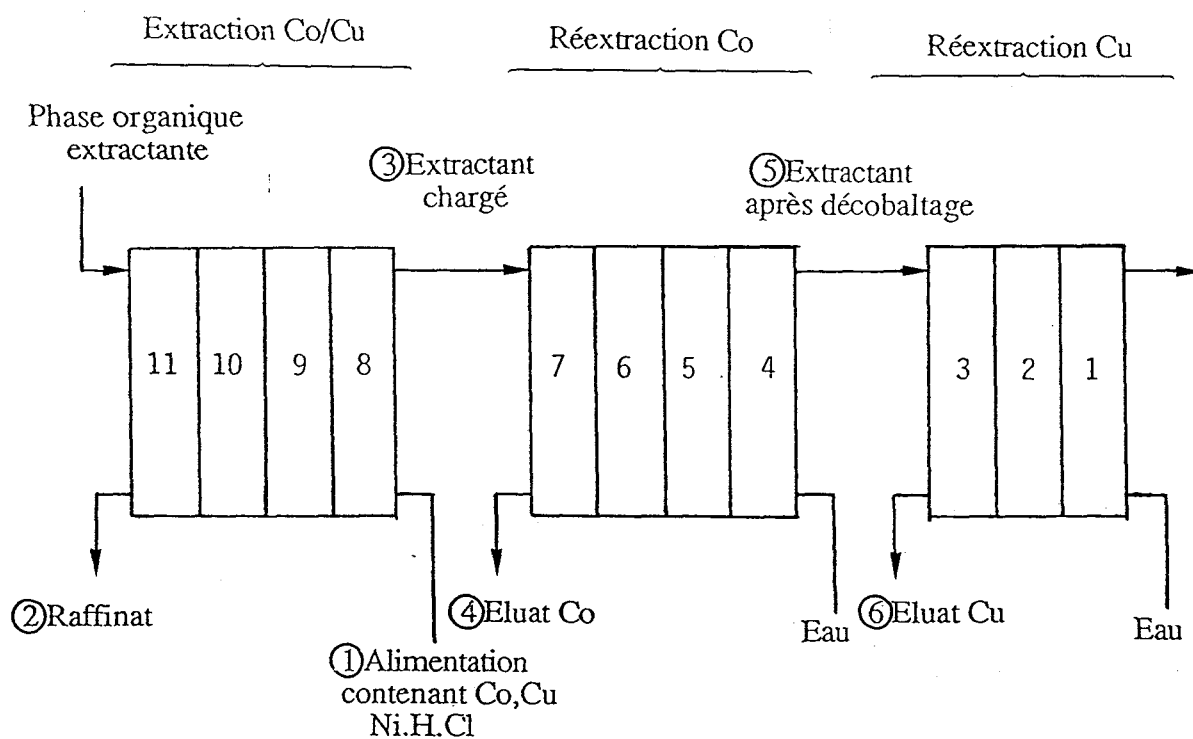


Figure IV.12. Schéma 1 : Simple circulation de phase organique

|                         | Débits | Falconbridge |        |       | Simulation |       |       |
|-------------------------|--------|--------------|--------|-------|------------|-------|-------|
|                         |        | Co g/l       | Cu g/l | Co/Cu | Co         | Cu    | Co/Cu |
| 1. Alimentation*        | 7.4    | 1.88         | 1.24   | 1.52  | 1.88       | 1.24  | 1.52  |
| 2. Raffinat             | 7.4    | 6.E-4        | <0.01  |       | 6.4.E-4    | 5.E-4 |       |
| 3. Extractant chargé    | 5.1    | 2.80         | 1.58   | 1.77  | 2.735      | 1.797 | 1.52  |
| 4. Eluat Co             | 0.24   | 60           | 8.6    | 7.0   | 58.1       | 3.4   | 17    |
| 5. Extractant decobalté | 5.1    | 7.E-3        | 1.03   |       | 3.3.E-4    | 1.64  |       |
| 6. Eluat Cu             | 0.3    | 0.3          | 19.7   |       | 5.E-3      | 25.0  |       |

\* L'alimentation contient en outre  $Ni^{++} = 120 \text{ g/l}$  et  $H^+ = 4.4 \text{ M}$

Tableau IV.3 : Comparaison des résultats de Falconbridge avec ceux de la simulation, pour le schéma d'extraction de la figure IV.12

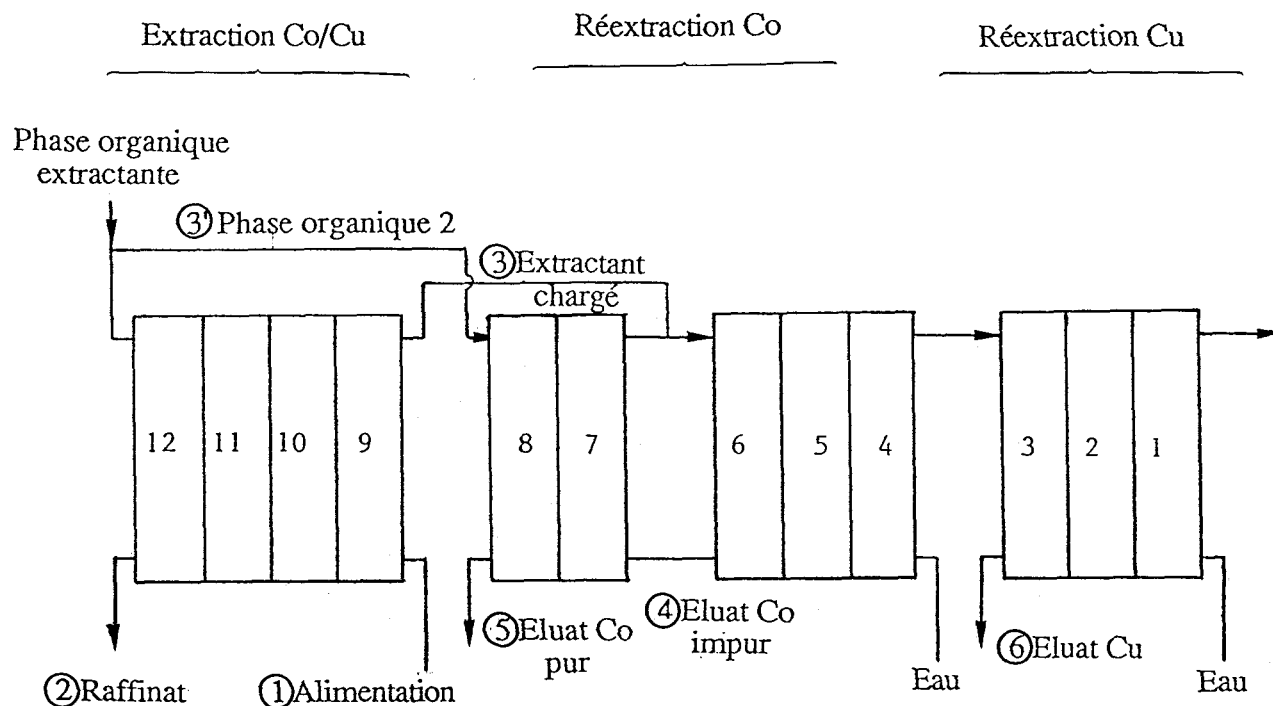


Figure IV.13. Schéma 2 : Alimentation organique dédoublée (étage 12 et étage 8)

|                       | Débits | Falconbridge |        |       | Simulation |       |       |
|-----------------------|--------|--------------|--------|-------|------------|-------|-------|
|                       |        | Co g/l       | Cu g/l | Co/Cu | Co         | Cu    | Co/Cu |
| 1. Alimentation*      | 7.4    | 1.87         | 1.36   | 1.38  | 1.87       | 1.36  | 1.38  |
| 2. Raffinat           | 7.4    | 1.E-4        | 0.017  |       | 5.4.E-5    | 4.E-5 |       |
| 3. Extractant chargé  | 7.5    | 1.6          | 1.28   | 1.25  | 1.842      | 1.342 | 1.38  |
| 3'. Phase organique 2 | 1.8    |              |        |       |            |       |       |
| 4. Eluat Co impur     | 0.4    | 44           | 8.2    | 5.4   | 48         | 1.2   | 40    |
| 5. Eluat Co pur       | 0.4    | 40.1         | 0.32   | 125   | 32.7       | 0.025 | 1300  |
| 6. Eluat Cu           | 0.55   | 0.58         | 16.9   |       | 1.4        | 18.1  |       |

\* L'alimentation contient en outre  $\text{Ni}^{++} = 120 \text{ g/l}$  et  $\text{H}^+ = 4.4 \text{ M}$

Tableau IV.4 : Comparaison des résultats de Falconbridge avec ceux de la simulation, pour le schéma d'extraction de la figure IV.13

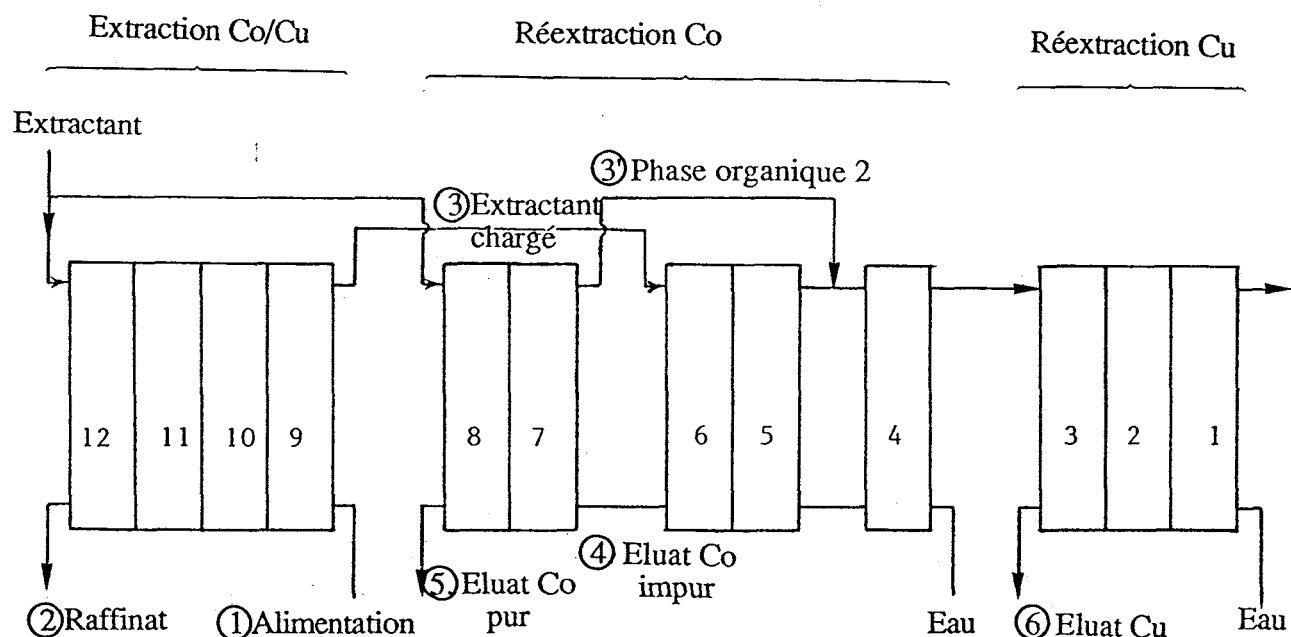


Fig. IV.14. Schéma 3 : Alimentation organique dédoublée (étages 12 et 8) et by-pass (étages 5-6)

|                       | Débits | Falconbridge |        |       | Simulation |        |       |
|-----------------------|--------|--------------|--------|-------|------------|--------|-------|
|                       |        | Co g/l       | Cu g/l | Co/Cu | Co         | Cu     | Co/Cu |
| 1. Alimentation*      | 7.4    | 1.53         | 0.88   | 1.74  | 1.53       | 0.88   | 1.74  |
| 2. Raffinat           | 7.4    | 9.E-4        | 3.E-3  |       | 3.E-4      | 2.E-4  |       |
| 3. Extractant chargé  | 5.0    | 2.30         | 1.50   | 1.53  | 2.27       | 1.31   | 1.74  |
| 3'. Phase organique 2 | 2.8    |              |        |       |            |        |       |
| 4. Eluat Co impur     | 0.3    | 57.8         | 5.7    | 10.1  | 62.3       | 0.98   | 64    |
| 5. Eluat Co pur       | 0.3    | 43.8         | 0.04   | 1100  | 30.9       | 0.0061 | 5000  |
| 6. Eluat Cu           | 0.6    | 2.28         | 13.9   |       | 3.4        | 10.9   |       |

\* L'alimentation contient en outre  $Ni^{++} = 120$  g/l et  $H^+ = 4.4$  M

Tableau IV.5 : Comparaison des résultats de Falconbridge avec ceux de la simulation, pour le schéma d'extraction de la figure IV.14



## RESUME ET CONCLUSION

L'étude de l'extraction du cobalt et du cuivre par le chlorure de tri-iso-octylammonium  $R_3NHCl$  a conduit à l'établissement d'un modèle tout à fait général décrivant l'extraction de ces métaux en milieu chlorure.

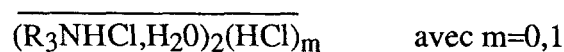
Comme milieux aqueux ont été envisagés  $NiCl_2$ ,  $LiCl$ ,  $HCl$  et  $CoCl_2$  dans des domaines de concentrations extrêmes allant jusqu'à 4,5 m pour  $NiCl_2$ , 15 m pour  $LiCl$  et 14 m pour  $HCl$ . Cependant, la grande cohérence du modèle fait que les prédictions seront valables pour tout milieu.

L'influence de la nature du diluant organique (diluant industriel, Solvesso 150, Xylène) a été également considérée.

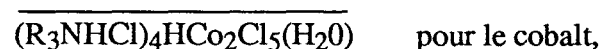
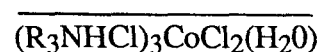
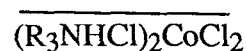
Le modèle retenu est constitué :

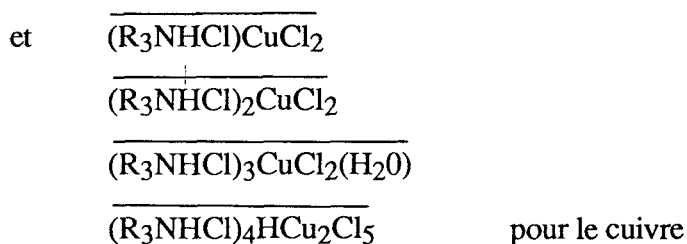
1/ des chlorocomplexes aqueux du cation :  $M (H_2O)_x Cl_n^{2-n}$  ( avec  $M=Co$  ou  $Cu$  et  $1 < n < 4$  ;  $x$  dépendant de  $n$  et de la nature du métal)

2/ des entités organiques résultant de l'association, de l'hydratation et de la chlorhydratation de la molécule extractante  $R_3NHCl$ , à savoir :



3/ des espèces extraites





4/ des coefficients d'interaction physique entre ions de charge opposée ou entre ions et molécules neutres, issus généralement de la littérature.

Toutes les entités chimiques formées sont caractérisées par une constante thermodynamique. Les coefficients d'interaction, notés  $B_{I/J}$ , servent au calcul des coefficients d'activité des espèces présentes dans la phase aqueuse et correspondent aux interactions physiques ion-ion ou ion-molécule. Les espèces organiques sont supposées avoir un comportement idéal.

Il devrait apparaître autant de coefficients d'interaction que de paires de contre-ions ou de paires ion-molécule différentes. Cependant, pour simplifier, et à défaut de données disponibles nous avons adopté une hypothèse simplificatrice concernant les interactions engageant les complexes.

Il a été postulé :

- que les interactions sont les mêmes pour les complexes et pour les ions issus de leur dissociation. Ceci donne, par exemple pour les chlorocomplexes de  $M^{2+}$  :



- que les interactions mixtes impliquant les mêmes constituants étaient les mêmes. Par exemple :



De cette façon, il n'est requis qu'un nombre limité de coefficients d'interaction. Ainsi pour  $\text{Co}^{2+}$  en milieu  $\text{NiCl}_2$ , trois coefficients sont nécessaires :  $B_{\text{Ni}/\text{Cl}}$  et  $B_{\text{Co}/\text{Cl}}$  tirés de compilations et  $B_{\text{Ni}/\text{CoCl}_x}$  qui peut être affiné ou à défaut, fixé à une valeur intermédiaire entre les précédentes. Nos calculs ont en outre permis de vérifier que le passage d'un milieu à un autre se fait simplement en introduisant les interactions impliquant les ions du nouveau milieu.

Le modèle précédent a été bâti à l'aide d'un programme de calcul mis au point antérieurement au laboratoire (AFFINEX). Cependant, pour l'étude de l'association de l'extractant à partir des titrages potentiométriques de systèmes biphasés, un programme original a dû être mis au point. Le fait que l'extractant utilisé soit un mélange d'isomères complique beaucoup cette étude de l'association.

Les deux modèles obtenus pour le cobalt et le cuivre sont très cohérents et conduisent à une représentation, pouvant être très fidèle pour des mesures expérimentales très différentes : extraction du métal, extraction de l'eau et le cas échéant d'acide chlorhydrique. Evidemment, la fiabilité obtenue a été d'autant meilleure que la mesure expérimentale était précise. Ils sont valables pour des phases aqueuses de composition ionique très différente (nature et concentration) et pour un extractant de concentration variable. Le rôle de l'hydratation est important car sa méconnaissance conduit à des ajustements de moins bonne qualité, même lorsque l'on se limite aux courbes d'extraction du métal seul. Jusqu'à présent, lorsqu'un modèle était proposé, les " constantes " afférentes étaient hautement conditionnelles et pouvaient même être faussées par une méthode de détermination inadaptée ou trop simplifiée. Ceci interdisait toute transposition d'un milieu à un autre et limitait considérablement leur utilisation.

Comme preuve de la validité et de l'unicité des modèles, des données expérimentales de la littérature et concernant l'extraction du cobalt ont été remarquablement restituées par utilisation directe de notre jeu de constantes.

Par la même occasion, il a été démontré que la méthode classique de détermination de la stoechiométrie des espèces extraites consistant à tracer  $\log(\text{coefficient de partage}) = f(\text{concentration en extractant})$  pouvait conduire à des conclusions erronées. En effet, bien que dans certains domaines l'entité  $(R_3NHCl)_3CoCl_2$  soit prédominante, la pente de la droite reste égale à 2.

Les résultats de ce travail remettent aussi en cause le mécanisme habituellement retenu, c'est-à-dire la réaction d'"échange d'anions" :



Cette écriture est erronée à deux titres. Tout d'abord, il n'est pas nécessaire que  $CoCl_4^-$  soit présent pour que l'extraction ait lieu. D'autre part, intervient l'entité  $(R_3NHCl)_3CoCl_2(H_2O)$  qui peut être prépondérante dans certaines conditions.

La généralité des modèles et donc leur vaste domaine d'applicabilité fait que des extrapolations pourront être raisonnablement envisagées. En particulier pour le calcul des installations d'extraction dans lesquelles les valeurs des concentrations diffèrent très fortement. Ainsi, l'utilisation d'un programme de calcul des installations (INSTALLEX) a permis d'évaluer un certain nombre de configurations proposées dans le Brevet FALCONBRIDGE. Dans ses grandes lignes, la simulation confirme les résultats annoncés mais apporte également des indications supplémentaires. Le modèle est alors un outil de choix pour l'établissement des flowsheets d'extraction. Certaines configurations testées sont en effet extrêmement compliquées et il aurait été très difficile et très coûteux de les expérimenter au laboratoire.

Des progrès sont encore à réaliser pour améliorer la fiabilité des modèles :

- Tout d'abord, l'étude potentiométrique a mis en évidence que l'extractant était un mélange d'isomères. Il faudrait les séparer et vérifier que leurs propriétés extractives sont comparables

- Il est aussi apparu que la connaissance des constantes d'équilibre des chlorocomplexes aqueux, des degrés d'hydratation et éventuellement de la fixation de protons sur les entités anioniques était très importante. Malheureusement, pour des espèces aussi dissociées, il n'existe aucune méthode de détermination, excepté peut être l'EXSAFS (Extended X Ray Absorption Fine Structure) mais qui s'avère extrêmement coûteuse

- Il n'a pas été nécessaire de prendre en compte les coefficients d'activité des espèces organiques. Leur introduction pourrait certainement apporter des progrès

- Pour terminer, on peut rappeler que le calcul qui a conduit à la moins bonne représentation est celui de l'extraction du cuivre en milieu  $\text{CoCl}_2$ . En effet, dans ce cas le milieu support  $\text{CoCl}_2$ , donne lieu à la formation de complexes, on s'éloigne alors des conditions d'applicabilité des expressions de calcul des coefficients d'activité. La dissociation étant très importante, on se trouve à la frontière entre les phénomènes purement électrostatiques (coefficients d'activité) et la présence d'entités chimiques (constantes de stabilité) qui risquent donc d'être fortement corrélés. Malheureusement, il n'existe pas de travaux effectués dans ce sens et il ne nous semble pas évident d'aboutir, à moyen terme, à des progrès dans ce domaine.

## **ANNEXE**

**PROGRAMME D'AFFINEMENT DES CONSTANTES  
D'ÉQUILIBRE POUR DOSAGES POTENTIOMÉTRIQUES EN SYSTEME BIPHASÉ.**

```

: fmt " BIPHASE : Dosages bi-phases, fichiersFS,R,L,V,P,J[60]",/;wrt 6
: fmt "Conc. tot. ramenees au vol. de phase aqueuse";wrt 6
: fmt "Reactif titrant et ind. chaine mesure en phase aqueuse",/;wrt 6
: dim AS[72],BS[60],DS[7,14],ES[2,7]
: " Conc initiale"→DS[1,1,14];" Conc ajoutee "→DS[2,1,14]
: " Conc. base "→DS[3,1,14]
: " Conc H exces "→DS[4,1,14];" pente electr "→DS[5,1,14]
: " Decal origine"→DS[6,1,14];" Interference "→DS[7,1,14]
: " (aq.)"→ES[1,1,7];" (org.)"→ES[2,1,7]
: ent "Titre",A$;ln(10)→M;0→rl;fmt ;wrt 6,AS
0: ent "Nbre de constituants ( - 1)",N,"Nbre total de complexes",B
1: ent "Nbre de courbes",C;fxd 0
2: dim N[4,C],E[C,0:2N+6],T[C+1],G[C,2N],CS[N+1,4],I[N+1],H[B]
3: ina I,H
4: for I=1 to C
5: dsp "Courbe",I,"Nombre pts";ent "",N[1,I],"Num fichier",N[2,I]
6: rl+N[1,I]→rl;next I;rl→r2
7: ent "Nom du constituant l lie a E",CS[1,1,4]
8: for I=2 to N+1;dsp "Nom du constituant",I;ent "",CS[I,1,4]
9: ent "En phase org.?(1)",I[I];next I
0: dsp " Interference ? (non→0)";ent "",r10;if r10=0;l→r11;gto +3
1: ent "Numero constituant interferant",r11
2: ent "Charge de l/Charge interferant",r12
3: B+C(5+2N)→0;ent "Nbre max de variables a affiner",Z
4: dim FS[50],R[8],L[12],V[60],P[60],J[60],C[B,N+1],B[B],D[B],M[Z,Z],F[Z]
5: dim O[Z],Y[0],Q[0],A[0],W[C,N],J[N+1],X[N+1],Z[N+1],K[N+1],S[N+1,N+1]
6: fmt ,32"*",/;wrt 6
7: fmt c4,z;for I=1 to N+1;wrt 6,CS[I,1,4];next I
8: fmt /,2x,50"-";wrt 6;fxd 0
9: for I=1 to B;fxd 0;dsp "Coeffs+beta complexe+org?(1)",I;ent "",BS[1,59]
0: cll '1';for J=1 to N+1;fmt f3.0,x,z;A[J]→C[I,J];wrt 6,A[J];next J
1: A[N+2]→B[I];A[N+3]→H[I]
2: fmt " Beta",f3.0,e12.5,c7;wrt 6,I,B[I],ES[H[I]+1,1,7];next I
3: if r10#0;fmt /,"Interference de ",c4;wrt 6,CS[r11,1,4]
4: for I=1 to C;fxd 0;dsp "Courbe",I,"Volume initial aq.";ent "",E[I,0];5→K
5: ent "Volume initial org.",E[I,1]
6: ent "Cb",E[I,2],"Hex",E[I,3],"Pente",E[I,4],"pHo",E[I,5]
7: ent "Coeff.interference",E[I,6]
8: for J=1 to N
9: K+2→K;dsp CS[J+1,1,4]," Ni,Ci,Na,Ca";ent "",BS[1,59];c11 '1'
0: if A[2]=0;le-12→A[2]
1: A[1]→G[I,2J-1];A[3]→G[I,2J];A[2]→E[I,K]→W[I,J];A[4]→E[I,K+1];next J
2: ent "Sigma V",N[3,I]
3: ent "Sigma E",N[4,I]
4: next I
5: fmt /,"valeurs introduites",/,25"*";wrt 6
6: for I=1 to C
7: fmt "Courbe--",f3.0,"",f4.0," points,fichier",f4.0;wrt 6,I,N[1,I],N[2,I]
8: fmt ,10x,"Volume initial aq.",f7.3;wrt 6,E[I,0]
9: fmt ,10x,"Volume initial org.",f6.3;wrt 6,E[I,1]
0: fmt 2,6x,c14,e16.5
1: fmt 3,c4,2x,c14,e16.5,"(",f3.0,"H lies)"

```



```

02: for J=2 to 2N+6
03: if J<7;wrt 6.2,DS[J+1,1,14],E[I,J];gto +2
04: l+(frc(J/2)=0)→P;(J-2-P)/2→L;wrt 6.3,CS[L,1,4],DS[P,1,14],E[I,J],G[I,J-6]
05: next J
06: fmt 6x,"Sigma V",e10.3," Sigma E",e10.3;wrt 6,N[3,I],N[4,I]
07: next I
08: "chgt":fmt /,//,c;wrt 6,A$
09: ent "Jonc ac",U,"Jonc base",W
10: fmt " Ja",f8.3," Jb",f8.3,/;wrt 6,U,W
11: 1000→r3;ent "Rejet",r3;fmt "Rejet",e10.3;wrt 6,r3;l→r8
12: 0→T→Z→J
13: for K=1 to C
14: ""→B$;dsp "Cles affinement,courbe",K;ent "",B$[1,2N+5]
15: fmt "Cles affinement,courbe",f3.0,/c;wrt 6,K,B$
16: for I=1 to 2N+5;J+1→J;val(B$[I,I])→A[J];Z+A[J]→Z;next I
17: next K
18: ""→B$;dsp "Cles affinement Betas";ent "",B$[1,B]
19: fmt "Cles affinement Betas",/c;wrt 6,B$
20: for I=1 to B;J+1→J;val(B$[I,I])→A[J];Z+A[J]→Z;next I
21: 0→L→T[1];for I=1 to C;T[I]→T[I+1]
22: for J=1 to 5+2N;l+L→L;T[I+1]+A[L]→T[I+1];next J;next I
23: ent "Axes: Xo",r21,"Xm",r22,"pas",r23
24: ent "Axes: Yo",r24,"Ym",r25,"pas",r26
25: scl r21,r22+r23(C-1),r24,r25;axe r21,r24,r23,r26
26: csiz 1,1,2,.5,0;fxd 1
27: for I=r24+r26 to r25-r26 by r26;plt 0,I;lbl I;next I
28: for I=r21+r23 to r22-r23 by r23;plt I,r24;cplt -2.3,.5;lbl I;next I
29: "re":0→r4→r5;T+1→T;r2→r1;ina Y,M
30: if T#10;gto +4
31: fmt /," Volume -log(",c4,") E Ec E-Ec √W(E-Ec)"
32: wrt 6,CS[1,1,4]
33: fmt ,55"*";wrt 6
34: for K=1 to C;0→r6;N[1,K]→r7;trk 0;ldf N[2,K],F$,R[*],L[*],V[*],P[*],J[*]
35: E[K,3]→P;E[K,2]→Q
36: for I=1 to N;P+G[K,2I-1]E[K,5+2I]→P;Q+G[K,2I]E[K,6+2I]→Q;next I
37: for L=1 to N[1,K];ina F
38: if T=1;plt V[L]+(K-1)r23,P[L];cplt -.3,-.3;lbl "+";pen
39: exp(-M(P[L]+E[K,5])/E[K,4])→X[1]
40: E[K,0]+V[L]→r9
41: (PE[K,0]+QV[L])/r9→U[1]
42: for I=1 to N;(E[K,0]*E[K,5+2I]+V[L]*E[K,6+2I])/r9→U[I+1]
43: if L=1;W[K,I]→X[I+1];if X[I+1]=0;U[I+1]→X[I+1]
44: next I;0→H
45: "n":ina S;for I=1 to N+1
46: U[I]-X[I](1(I[I]=0)+E[K,1](I[I]=1)/r9)→Z[I];ln(X[I])→K[I]
47: X[I](1(I[I]=0)+E[K,1](I[I]=1)/r9)→S[I,I];next I
48: for I=1 to B;0→D[I];for J=1 to N+1;D[I]+C[I,J]K[J]→D[I];next J
49: B[I](1(H[I]=0)+E[K,1](H[I]=1)/r9)exp(D[I])→D[I]
50: for J=1 to N+1
51: Z[J]-C[I,J]D[I]→Z[J];for G=1 to N+1;S[J,G]+C[I,J]C[I,G]D[I]→S[J,G]
52: next G;next J;next I

```

```

03: H+1→H;fxd 0;dso "courbe",K,"point",L,"new",H
04: inv S→S;nat SZ→K;0→G
05: for I=1 to N+1
06: (1.2-I/10)sgn(K[I])(abs(K[I])>1.2)+K[I](abs(K[I])<1.2)→K[I]
07: X[I]exp(K[I])→X[I];if abs(K[I])>1e-6;l→G
08: next I
09: if G=1;gto "n"
10: X[1]+E[K,5]X[r11]^r12→r13
11: -E[K,5]-E[K,4]log(r13)+UX[1]+W/X[1]→V
12: -(E[K,4]X[1]/M/r13-UX[1]+W/X[1])→R
13: if L=1;for I=1 to N;X[I+1]→W[K,I];next I
14: Q-P+E[K,1]X[1](I[1]=1)/E[K,0]→U[1]
15: for G=1 to B;U[1]+C[G,1]D[G]r9(H[G]=1)/E[K,0]→U[1];next G
16: for I=1 to N;E[K,6+2I]-E[K,5+2I]+E[K,1]X[I+1](I[I+1]=1)/E[K,0]→U[I+1]
17: for G=1 to B;C[G,I+1]D[G]r9(H[G]=1)/E[K,0]→U[I+1];next G
18: next I
19: 0→D;for I=1 to N+1;D+U[I]S[1,I]→D;next I;RDE[K,0]/r9r9→D
20: 1/(N[3,K]N[3,K]DD+N[4,K]N[4,K])→A;P[L]-V→r0
21: if T=10;plt V[L]+(K-1)r23,V
22: if T>1 and abs(r0√A)>r3r8;r1-1→r1;r7-1→r7;fmt "*",z;wrt 6;gto "im"
23: T[C+1]→J;C(2N+5)→F
24: for I=1 to B;F+1→F;if A[F]=0;gto +3
25: J+1→J;for G=1 to N+1;F[J]+S[1,G]C[I,G]→F[J];next G
26: -RF[J]D[I]→F[J]
27: next I
28: T[K]→J;(2N+5)(K-1)+1→F;if A[F];J+1→J;RV[L]E[K,2]S[1,1]/r9→F[J]
29: F+1→F;if A[F];J+1→J;RE[K,0]E[K,3]S[1,1]/r9→F[J]
30: F+1→F;if A[F];J+1→J;-E[K,4]log(r13)→F[J]
31: F+1→F;if A[F];J+1→J;-E[K,5]→F[J]
32: F+1→F;if A[F];J+1→J;-E[K,6]E[K,4]X[r11]^r12/M/r13→F[J]
33: for I=1 to N
34: F+1→F;if A[F];J+1→J;RE[K,0]E[K,5+2I](S[1,1]G[K,2I-1]+S[1,I+1])/r9→F[J]
35: F+1→F;if A[F];J+1→J;RV[L]E[K,6+2I](S[1,1]G[K,2I]+S[1,I+1])/r9→F[J]
36: next I
37: r6+r0r0A→r6
38: for I=T[K]+1 to T[K+1];Y[I]+Ar0F[I]→Y[I]
39: for J=I to T[K+1];M[I,J]+AF[I]F[J]→M[I,J];next J
40: for J=T[C+1]+1 to Z;M[I,J]+AF[I]F[J]→M[I,J];next J;next I
41: for I=T[C+1]+1 to Z;Y[I]+Ar0F[I]→Y[I]
42: for J=I to Z;M[I,J]+AF[I]F[J]→M[I,J];next J;next I
43: "im":if T=10;fmt 6f9.4;wrt 6,V[L],-log(X[1]),P[L],V,r0,r0√A
44: next L;fmt "Ecart type sur courbe",f3.0,e12.4;wrt 6,K,√(r6/r7)
45: if T=10;pen
46: r4+r6→r4;next K
47: ina F
48: for I=1 to Z;0→A
49: for J=1 to Z;if F[J]=2 or abs(M[J,J])<abs(A);gto +2
50: M[J,J]→A;J→K
51: next J

```

```

152: if abs(A)=0;fmt "Matrice singuliere";wrt 6;gto "fin"
153: 2→F[K];1→O[K];1/A→Q[K];0→M[K,K]
154: for J=1 to K-1;M[J,K]→O[J];(F[J]-1)M[J,K]Q[K]→Q[J];0→M[J,K];next J
155: for J=K+1 to Z;(1-F[J])M[K,J]→O[J];-Q[K]M[K,J]→Q[J];0→M[K,J];next J
156: for J=1 to Z;for K=J to Z;M[J,K]→O[J]Q[K]→M[J,K]→M[K,J]
157: next K;next J;next I
158: ina F;for I=1 to Z;for J=1 to Z;F[I]+M[I,J]Y[J]→F[I];next J
159: r5+F[I]Y[I]→r5;next I
160: max(F[*])→r14
161: if r14>9;for J=1 to Z;9F[J]/r14→F[J];next J
162: min(F[*])→r15
163: if r15<-2.3;for J=1 to Z;-2.3F[J]/r15→F[J];next J
164: √(abs(r4-r5)/(r1-Z))→r5;√(r4/(r1-Z))→r4→r8;0→J
165: fmt /,"Ecart type 1",e15.4,/, "Ecart type 2",e15.4,/,wrt 6,r4,r5
166: 1→K
167: for I=1 to O;1→Y[I];0→Q[I]
168: if I-1-(2N+5)K=0;K+1→K
169: if A[I]=0;gto +7
170: J+1→J
171: if K>C;gto +3
172: if I-(2N+5)(K-1)=2;1+F[J]→Y[I];gto +3
173: if I-(2N+5)(K-1)=4;1+F[J]→Y[I];gto +2
174: (1+F[J])(F[J]>0)+(F[J]<0)exp(F[J])→Y[I]
175: 3r5√M[J,J]→Q[I]
176: next I;C(5+2N)→J;fmt "BETA",f3.0,2e16.5,2f10.4
177: for I=1 to B;J+1→J;B[I]Y[J]→B[I]
178: if T=10;wrt 6,I,B[I],B[I]Q[J],log(B[I]),Q[J]/M
179: next I;0→I
180: fmt 4,c4,2x,c14,2e16.5
181: fmt 5,6x,c14,2e16.5
182: for K=1 to C;if T=10;fmt "Courbe -----",f4.0;wrt 6,K
183: for J=2 to 2N+6;I+1→I
184: E[K,J]Y[I]→E[K,J];Q[I]E[K,J]→Q
185: if A[I]=0;gto +4
186: if J<7 or abs(E[K,J])>1e-10;gto +3
187: 1e-10→E[K,J];0→A[I];Z-1→Z
188: for L=K+1 to C+1;T[L]-1→T[L];next L
189: if T#10;gto +3
190: if J<7;wrt 6.5,DS[J+1,1,14],E[K,J],0;gto +2
191: 1+(frc(J/2)=0)→P;(J-2-P)/2→L;wrt 6.4,CS[L,1,4],DS[P,1,14],E[K,J],0
192: next J;next K
193: if T=10;0→r0;ent "chgt",r0;gto "fin";if r0;gto "chgt"
194: if r4/r5<1.0001;9→r
195: gto "re"
196: "fin":end
197: "1": " "→B$(60,60);ina A
198: 0→p1→p2;for G=1 to 60;if p2=1;gto +3
199: if B$(G,G)="#" ";G→p3;p1+1→p1;1→p2
200: gto +2
201: if B$(G,G)="#" ";val(B$(p3,G-1))→A[p1];0→p2
202: next G;ret

```

## **BIBLIOGRAPHIE**

- [1] P.J. Bailes, G. Hanson et M.A. Hughes, *Chem. Eng.*, August 30 (1976) 86-94.
- [2] R.G. Benedict, W.H. Schmidt et R.D. Coghill, *J. Bacteriol.*, 3 (1946) 51 .
- [3] J. Prochazka, J. Landau, F. Souhrada et A. Heyberger, *Report, Institute of Chemical Process Fundamentals, Prague, 1967.*
- [4] BIST, *Commissariat à l'énergie atomique* (1973) 7-18.
- [5] Hanson, C. "Recent advances in liq-liq extraction". Pergamon, Oxford, 1971.
- [6] G.M. Ritcey, A.W. Ashbrook, *Solvent extraction, Part II, Elsevier, Amsterdam, 1979, p. 491.*
- [7] M. Muhammed, J. Szabon et E. Hogfeldt, *Chemica Scripta*, 6 (1974) 61-69.
- [8] J. Komornicki, *Thèse Paris VI*, 26.3.1982.
- [9] M.A. Hughes et T. Leaver, *ISEC'74*, 2 (1974) 1147.
- [10] FALCONBRIDGE Nickel Mines Limited, *Patent n° 1.384.346 (Br)* (1975).
- [11] K.J. Murray et C.J. Boubouliais, *Eng. Min. J.*, July (1974) 74.
- [12] G.M. Ritcey et B.H. Lucas, *Proc. Int. Solvent ext. conf. ISEC'74*, 3 (1974) 2437.
- [13] C.M. Hansen et J. Benbower, *Solubility Parameters in "Kirk-othmer encyclopedia of chem. Tech."*, 2nded., Supplement volume, Wiley, New York (1971) 889-910.
- [14] N. Bjerrum, *Kgl. Danske Videnskab, Selskab Mat. fys. Medd*, 9 (1926) 7.
- [15] R.M. Diamond. *URCL 17127 ou Göteborg* (1966) 349.
- [16] W. Muller, R.M. Diamond, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 3469.
- [17] J.J. Bucher et R.M. Diamond, *J. of Phys. Chem.*, 69 (1965) 1565.
- [18] G. Markovits et A.S. Kertes, *Solv. Ext. Chem. Amsterdam* (1967) 390-397.
- [19] A.S. Vieux et N. Rutagengwa, *J. Phys. Chem.*, 80 (1976) 1283-1291.
- [20] C. Krauss, *J. Phys. Chem.*, 60 (1956) 129.
- [21] E. Högfeldt et F. Fredlund, *Trans. Roy. Inst. Tech. Stockholm*, 226 (1961) 1-26.
- [22] R.M. Diamond, *Solv. Ext. Chem. Amsterdam* (1967) 349-361.
- [23] M. Robaglia, *Thèse Paris VI*, 20 Oct. 1973.
- [24] G. Scibona, R.A. Nathan, A.S. Kertes et J.W. Irvine, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 375.
- [25] G. Scibona, S. Basol, P.R. Danesi et F. Orlandini, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28 (1966) 1441.

- [26] E. Hogfeldt et F. Fredlund, *Acta Chem. Scand.*, 18 (1964) 543; E. Hogfeldt et F. Fredlund, *Trans. R. Inst. Technol., Stockholm*, 27 (1964) 226 ; E. Hogfeldt et B. Bolander, et F. Fredlund, *ibid.*, 26 (1964) 225; E. Hogfeldt, P. Danesi et F. Fredlund, *Acta Chem. Scand.*, 25 (1971) 1338; M.A. Lodhi et E. Hogfeldt, "Solvent Ext. Chem. ", *Amsterdam* (1967) 421 ; E. Hogfeldt et De Jesus Tavares, *Trans. R. Inst. Tech., Stockholm* (1964) 228.
- [27] Newman et P. Klotz, *J. Phys. Chem.* 65 (1961) 796.
- [28] M. Aguilar et E. Högfeldt, *Chemica Scripta* , 3 (1973) 107-112.
- [29] M. Aguilar et E. Hogfeldt, *Chemica Scripta*, 2 (1972) 149-158.
- [30] U. Bertocci et C. Rolandi, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 23 (1963) 323.
- [31] Y. Marcus et Kertes, A.S., *Ion exchange and solvent extraction of metal complexes*, Wiley, New York, chapitre 10 (1969).
- [32] M. Aguilar et E. Högfeldt, *Chemica Scripta*, 3 (1972) 107.
- [33] V.M. Vdovenko, T.A. Dem'yanova, M.G. Kuzina, A.A. Lipovskij *Radiohimiya*, 6 (1964) 49.
- [34] V.M. Vdovenko, A.A. Lipovskij, S.A. Nikitina, *Radiohimiya* 6 (1964) 56.
- [35] J.I. Bulloch, S.S. Choi, D.A. Goodrick, D.G. Tuck. E.J. Woodhouse, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 2687.
- [36] W.E. Keder, A.S. Wilson, *HWSA* (1962) 2797.
- [37] W.E. Keder, L.L. Burger, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 3075.
- [38] J.N. Roddy et C.F. Coleman, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31 (1969) 3599.
- [39] U. Bertocci et G. Rolandi, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 23 (1961) 323-332.
- [40] A.S. Kertes et Markovits. *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 4202-4210.
- [41] C.D. Strehlow, M.S. Thesis, Dept. of Chem. Massachusetts Institute of Technology (1964).
- [42] A.S. Kertes, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27 (1965) 209.
- [43] F. Orlandini, P.R. Danesi, S. Basol et Scibona, *Solv. Ext. Chem.*, Amsterdam, (1967) 408-415.
- [44] G. Scibona, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 1365.
- [45] E. Högfeldt, *Svensk kem. Tidskr.* 76 (1964) 4.
- [46] G. Nowogrocki, J. Canonne and M. Wozniak, *Analytica Chimica Acta*, 112 (1979) 185-192.
- [47] G. Nowogrocki, J. Canonne et M. Wozniak, *Bull. Soc. Chem. France*, 1 (1976) 5.
- [48] G. Nowogrocki, J. Canonne et M. Wozniak, *Bull. Soc. Chem. France*, 9 (1976) 1369.

- [49] P.A. Noiro, *Thèse, Lille, 1985 ou ISEC'86, Int. Solv.Ext. Conf. 1 (1986) 491 ou Hydrometallurgy, 13 (1985) 229-248.*
- [50] R.R. Grinstead, *Solv. Ext. Chem., Amsterdam (1967), 426-432.*
- [51] S. Poturaj et E. Högfeldt, *Acta Chem. Scand. A 32 (1978) 85-93.*
- [52] T. Sato et J. Kato, *J. Inorg. Nucl. Chem. 39 (1977) 1205-1208.*
- [53] M. Verhaege, G. Claus, F. Leysen et Van Peteghem. *OLSO. SYMP. 1982, Ion. Exch. and Solv. Ext. 2 (1982) 36-42.*
- [54] V. Jedinakova, M. Mrnka et J. Celeda, *Sb. Vys. Sk. Chem. Technol. Praze, Anorg. Chem. Technol B 20 (1976) 43-82.*
- [55] B. Warnquist et A.S. Kertes, *Solv. Ext. Chem. Amsterdam (1967) 390-397.*
- [56] J. Szabon, *Preliminary Osmometric results, 1971 (cité dans réf. 7)*
- [57] V. Ooyen, H. et Zangen, M., *Personal Communication (cité dans réf. 7)*
- [58] S. Basol, *Diss. Ankara, 1968 (cité dans réf. 29)*
- [59] B. Warnquist, *Acta Chem. Scand. 21 (1967) 1353.*
- [60] D. Gourisse, *CEA R 3005 ou Thèse, Paris, 1966.*
- [61] T. Sato, *J. Appl. Chem. 16 (1966) 305.*
- [62] J. Bizot, *Bull. Soc. Chim. de France, 1 (1967) 151-157.*
- [63] T. Kojima, H. Fukutomi, *Proc. Symp. Solv. Ext. (1983) 39-44.*
- [64] L.A. Bromley, *AICHE Journal 19 (1973) 313.*
- [65] H.D. Beckey, *Z. Naturforschung 14 (A) (1959) 712.*
- [66] T. Tanabe, *Proc. Symp. Solv. Ext. (1982) 33-40.*
- [67] D.S. Flett, *Chem. and Industry, (1977) 706-712.*
- [68] P.T. Brooks et J.B. Rosenbaum, *R.I. bureau of mines. Report of investigations 6159, U.S. (1963) 1-14.*
- [69] I.M. Ivanov, A.V. Nikolaev, L.M. Gindin, V.L. Volkov et R.S. Maizlish, *Hydrometallurgy, 4 (1979) 377-387.*
- [70] C. Bozec, I. Demarthe et L. Gandon, *ISEC-74, 2 (1974) 1201-1230.*
- [71] T. Sato, K. Adachi, T. Kato et T. Nakamura, *Separation science and Technology, 13 (1982) 1565-1576.*
- [72] T. Sato, T. Shimomura, S. Murakami, T. Meada et T. Nakamura, *Hydrometallurgy, 12 (1984) 245-254.*

- [73] T. Sato et T. Kato, *J. Inorg., Chem.* 39 (1977) 1205-1208.
- [74] A.D. Nelson, J.L. Fasching et R.L. Mc Donald, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27 (1965) 439.
- [75] T. Sato, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29 (1967) 547-553.
- [76] M.L. Good, S.E. Bryan, F.F. Halland, Jr. et G.J. Maus, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 25 (1963) 1167-1173.
- [77] Forest G. Seeley et D.J. Crouse, *J. of Chem. and Eng. Data*, 11 (1966) 424-429.
- [78] T. Sato et K. Adachi, *J. Inorg. Chem.*, 31 (1969) 1395-1401.
- [79] V.V. Bagreev, C. Fischer, L.M. Yudushkina et Yu. A. Zolotov, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40 (1978) 553-557.
- [80] C. Fischer, M. Wagner, V.V. Bagreev, *Polyhedron*, 2 (1983) 1141-1146.
- [81] T. Sato, *J. Appl. Chem.*, 16 (1966) 305-310.
- [82] M. Logeat, G. Mankowski, J. Molinier et M. Lenzi, *Hydrometallurgy*, 9 (1982) 105-113.
- [83] E. Sh. Ioffe et L.V. Dushkina, *Tsvetnye Met.* (1965) 38-42.
- [84] H. Renon, *Deviations from ideality in electrolytes solutions, Found. comput. Aided Chem. Proc. Des., Proc. Int. Conf.*, 2 (1980) 53-82.
- [85] L.A. Bromley, D. Singh, P. Ray, S. Sridhar et S.M. Read, *AIChE Journal*, 20 (1974) 326-335.
- [86] L. Meites, Mc Graw-Hill, *Handbook of Analytical Chemistry* (1963).
- [87] N.S. Gill, R.S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* (1959) 3997.
- [88] R.H. Herber, J.W. Irvine Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 905.
- [89] A. Zeltmann, N.A. Matwiyoff, L.O. Morgan, *J. Phys. Chem.* (1968) 72-121.
- [90] C.J. Bouboulis, *Exxon Chem. Comp. CIM Special* 21 (1976) ou *Proc. Int. Solv. Ext. Conf.* 1 (1977).
- [91] T. Sato et H. Watanabe, *Anal. Chem. Acta*, 49 (1970) 463-471.
- [92] M. Verhaege, G. Claus, A. Van Peteghem, *Bull. Soc. Chem. Belg.*, 9 (1982) 869-870.
- [93] J.F. Blain, CEA-R-3845 (1969) ou *Thèse, Paris* (1969).
- [94] A.S. Kertes, Y.E. Habousha, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 25 (1963) 1531.
- [95] A.S. Kertes, Y.E. Habousha, *A. Conf.* 28/P/755 *Israel* (1964).
- [96] S.S. Choi, D.C. Tuck, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 2712.
- [97] J.M.P.J. Verstegen, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27 (1965) 201.



- [98] M.L. Good, S.C. Srivastava et F.F. Holland, J., *Anal. Chem. Acta*, 31 (1964), 534-544.
- [99] T. Kojima, H. Fukutomi, H. Kakihana, *J. of Nucl. Sc. and Tech.* 6 (1969) 81.
- [100] M. Aguilar, *Chem. Scripta*, 4 (1973) 207 et 5 (1974) 213.
- [101] M. Aguilar et M. Muhammed, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38 (1976) 1193.
- [102] Mc Donald, T.I. Udovic, J.A. Dumesic et S.M. Langer, *Hydrometallurgy* 13 (1984) p.125.
- [103] M.J. Schwing-Well, *Bull. Soc. Chim. France* 3 (1973) 823.
- [104] M.A. Khan, M.S. Schwing-well, *J. Inorg. Chem.* 15 (1976) 2202.
- [105] H.C. Helgeson, *American Journal of Sciences* 267 (1969) 729.
- [106] A. Yasuhiro,, Y. Kawasaki, A. Uno, K. Sato et H. Majima, *Hydrometallurgy* (1987) p. 138-157.
- [107] M.H. Mihailov, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 36 (1974) 107.
- [108] S. Lindenbaum, G.E. Boyd, *J. Amer. Chem. Soc.* 67 (1963) 1238.
- [109] P.S. Patil et V.M. Shinde, *Mikrochimica Acta (Wien)* 11 (1977) 207-214.
- [110] E.O. Stensholt, H. Zachariasen et J.H. Lund IMM, London (1985) 377-97.
- [111] Société Métallurgique Le Nickel SLN, Brevet 7501 264 (Fr) 1975.
- [112] T. Sato, *J. Radioanalytical et Nuclear Chemistry, Articles*, 101 (1986) 77-114.
- [113] W. Gerrard, H.R. Hudson, *Proc. Chem. Soc.* (1961) 5148.
- [114] J.G.H. du Preez, D.P Shillington et B.J.A.M. van Brecht, *Solvent Ext. and Ion Exch.*, 2 (1984) 839-858.





L'étude de l'extraction du cobalt et du cuivre par le chlorure de tri-iso-octylammonium ( $R_3NHCl$ ) a été entreprise en vue de leur séparation industrielle. Elle a conduit à l'établissement d'un modèle tout à fait général décrivant l'extraction de ces métaux en milieu chlorure ( $LiCl$ ,  $NiCl_2$ ,  $HCl$ ). Différents diluants ont également été considérés. Les paramètres du modèle, qui caractérisent le mécanisme de l'extraction, sont les constantes de stabilité des entités en présence ainsi que les coefficients d'interaction physique nécessaires à l'estimation des coefficients d'activité.

Le modèle retenu comporte (i) les chlorocomplexes aqueux des métaux (ii) les espèces organiques résultant de l'association, de l'hydratation et de la chlorhydratation de l'extractant (iii) les espèces métalliques extraites de formule générale  $(R_3NHCl)_n(HCl)_x(MCl_2)_y(H_2O)_z$  et (iv) les coefficients d'interaction entre ions de charge opposée ou entre ions et molécules neutres.

La grande cohérence du modèle fait que les prédictions sont valables pour tout milieu, des données de la littérature étant même remarquablement restituées par notre jeu de constantes.

Les logiciels utilisés pour l'exploitation des mesures à l'équilibre proviennent de travaux antérieurs. Cependant, pour l'étude de l'association de l'extractant par potentiométrie en système biphasé, un nouveau programme a été mis au point.

#### MOTS CLES

- Hydrométallurgie
- Extraction liquide-liquide
- Séparation des métaux
- Tri-iso-octylamine
- Chlorure de cobalt
- Chlorure de cuivre
- Chlorure de nickel
- Acide chlorhydrique
- Modèle thermodynamique