

السلام عليكم

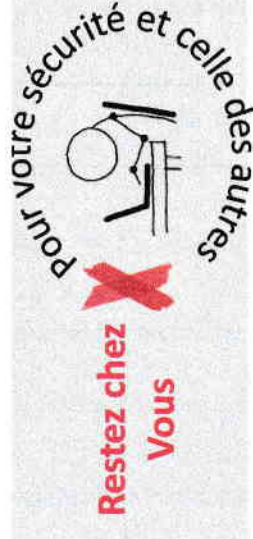
Pyrométallurgie & Hydrométallurgie

Chargée de la matière

Dr. H. BOUTEFNOUCHET

12 Avril 2020

Lixiviation: Modes d'opération



La mise en œuvre de la lixiviation, comme un grand nombre d'opérations industrielles, peut être réalisé :

- En continu ou en discontinu,
- En un seul étage ou en étage multiples,
- En co-courant ou en contre-courant.

Cas de la lixiviation par agitation

Installation fonctionnant en discontinu

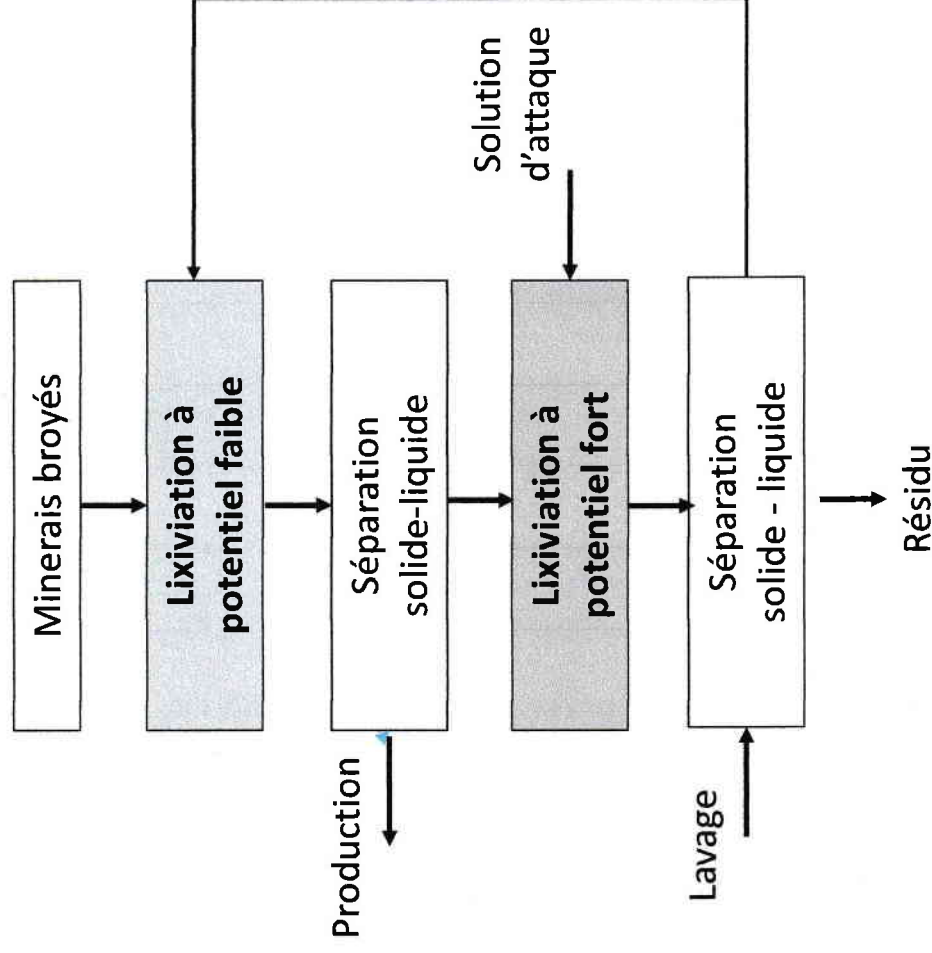
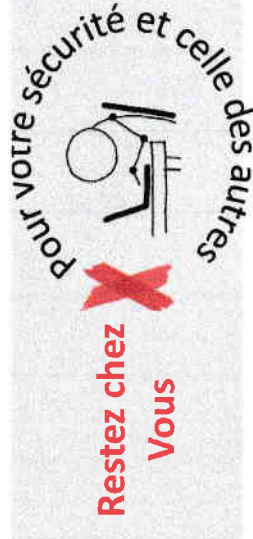
On charge la suspension dans le réacteur, on agite cette dernière pendant le temps requis. A la fin de l'opération, le réacteur est vidé et la suspension est envoyée à la clarification.

Installation fonctionnant en continu

Pour une alimentation continue de la suspension, plusieurs réacteurs peuvent être utilisés ; l'installation devient à plusieurs étages.

Dans un traitement avec recyclage, une partie de la solution de lixiviation est renvoyé dans le réacteur avec une nouvelle charge de minéral. Cette dernière opération économise du réactif et permet d'obtenir une solution de lixiviation plus concentrée.

Lixiviation: Modes d'opération

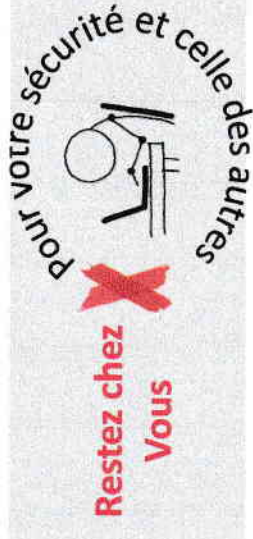


Lixiviation à deux étages

Exemple: La lixiviation à deux étages peut comporter des variantes:

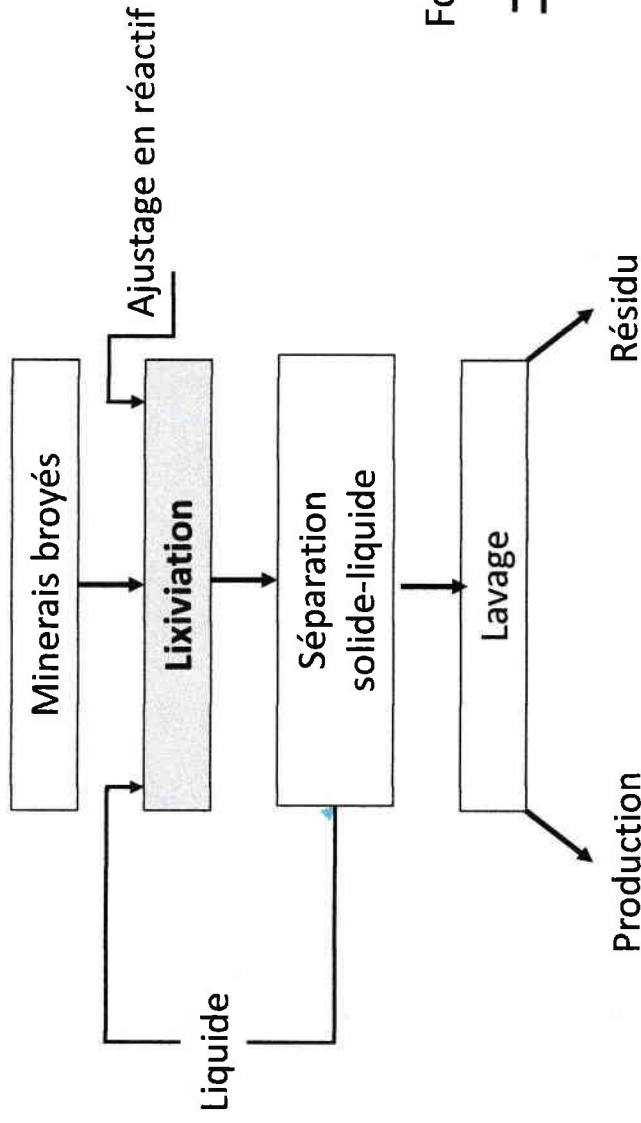
- En présence de fractions qui ne réagissent pas de la façon avec la solution d'attaque (facilement solubles & difficilement solubles), on utilise un potentiel élevé là où il sera utile, et un potentiel dégradé là où il est encore suffisant.
- En présence de deux minerais ne présentant pas les mêmes caractéristiques, l'un réfractaire, l'autre facilement attaquant. On peut ainsi utiliser la solution provenant du minerai réfractaire qui demande une solution concentrée en réactifs pour traiter le deuxième minerai.

Lixiviation: Modes d'opération



Lixiviation avec recyclage des réactifs

Dans certains cas, recycler en continu la solution d'attaque est possible. L'opération s'effectue suivant l'écoulement de matières présentée dans la figure ci-contre



Modes d'agencement des réacteurs

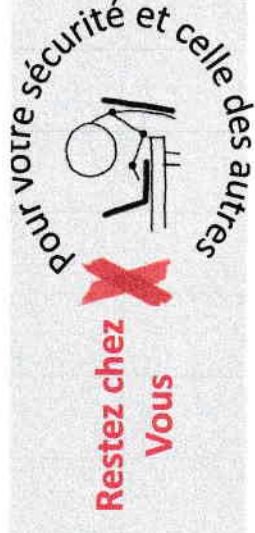
Fonctionnant *En co-courant*



Fonctionnant *A contre-courant*



Aspect chimique, thermodynamique et cinétique



Le traitement par la voie humide (donc faisant intervenir un milieu aqueux) est tributaire des transformations chimiques et des processus physiques effectuées en solution aqueuse.

Les transformations chimiques comportent :

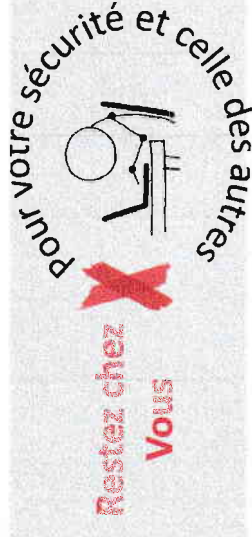
Les opérations de mise en solution ou de dissolution sélective de constituant d'un mélange : La lixiviation

Les opérations permettant soit une séparation physique des composés obtenus, soit par réduction de sels métalliques, d'obtenir le métal recherché : La purification (notamment la précipitation).

Ces transformations mettent en jeu un composé solide, soit que l'on cherche à dissoudre dans une solution aqueuse, soit que l'on cherche à former à partir d'une solution aqueuse.

Toutes ces transformations font appel à des réactions chimiques ou électrochimiques et à des partages entre phases distinctes (solide-liquide, liquide-liquide, etc.)

Aspect chimique, thermodynamique et cinétique



Pourquoi la thermodynamique ?

Elle nous permet la compréhension de l'ensemble des réactions se produisant tout au long d'un procédé.
En d'autres termes de savoir si une opération envisagée peut avoir lieu et dans quelles conditions ?

Par contre elle ne donne pas d'information sur la vitesse d'une réaction

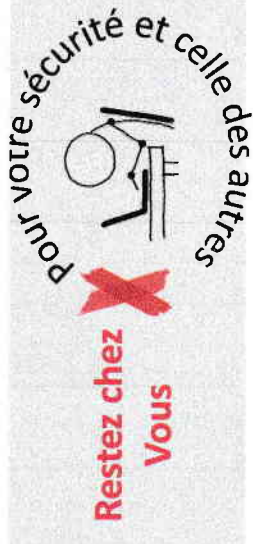
Pourquoi la cinétique ?

La réaction va – elle avoir lieu ? Si Oui **A quelle vitesse ?**

Elle nous renseigne sur la vitesse de la réaction pour envisager :

- de dimensionner des appareillages et d'en fixer le conditions de marche.
- d'agir pour ralentir la vitesse en cas de corrosion par exemple, **etc.**

Aspect chimique, thermodynamique et cinétique



Rappel des concepts thermodynamiques de base

Fonction d'état

C'est une fonction des variables d'état ($T, P, V, \dots$) qui a une valeur définie pour chaque état du système.

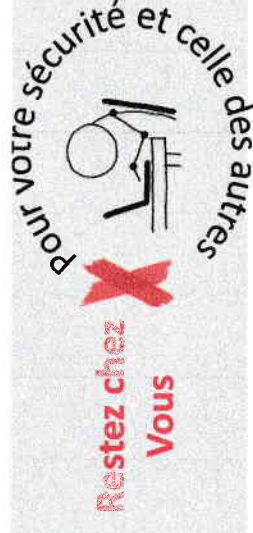
Enthalpie (H) : directement liée à l'énergie de liaison interatomique. $H = U + PV$

Entropie (S) : caractérise le degré de désordre du système à une température donnée. : $\Delta S \geq \frac{\Delta Q}{T}$

Enthalpie libre de Gibbs : critère d'équilibre et d'évolution des systèmes où les, pression et température sont définies. $G = H - T.S$

Dans le cas de systèmes à plusieurs constituants : $dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$
(μ_i : **potentiel chimique** du constituant i)

Aspect chimique, thermodynamique et cinétique



Rappel des concepts thermodynamiques de base

Critères d'évolution d'une réaction chimique

Critère de spontanéité d'une réaction

Variation d'énergie libre (de Gibbs)

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{en j ou cal/mol})$$

$\Delta G < 0$	réaction thermodynamiquement possible
$\Delta G > 0$	réaction thermodynamiquement impossible
$\Delta G = 0$	équilibre thermodynamique

Variation de l'entropie ΔS (en J ou cal/mol.K)

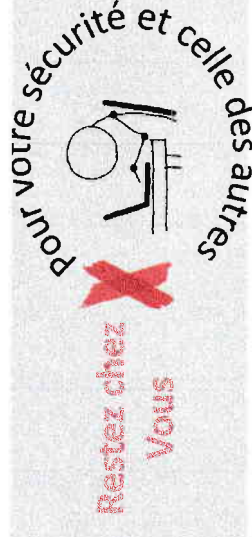
$\Delta S < 0$	transformation réversible
$\Delta S > 0$	transformation spontanée (irréversible)

Caractéristiques thermiques de la réaction

Variation de l'enthalpie ΔH (en j ou cal/mol)

$\Delta H < 0$	La réaction est exothermique
$\Delta H > 0$	La réaction est endothermique

Aspect chimique, thermodynamique et cinétique



Effet de la pression sur l'état d'équilibre

Si la quantité de composés gazeux $\searrow$, une augmentation de pression favorise le sens direct de la réaction.

Si la quantité de composés gazeux $\nearrow$, une augmentation de pression favorise le sens inverse de la réaction.

Si la quantité de composés gazeux n'évolue pas, la pression ne modifiera pas l'état d'équilibre.

Effet de la température sur l'état d'équilibre

$$\text{Loi de Van't Hoff} \qquad \frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \qquad \Delta H^\circ : \text{enthalpie standard de réaction}$$

Une élévation de t° favorise le sens endothermique.

Une baisse de température favorise le sens exothermique.

Si la quantité de composés gazeux n'évolue pas, la pression ne modifiera pas l'état d'équilibre.

Aspect chimique, thermodynamique et cinétique



Rappel des concepts thermodynamiques de base

Solutions

Le potentiel chimique d'un constituant i est défini comme étant l'enthalpie libre molaire partiel de i , g_i

$$\mu_i = g_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j (j \neq i)}$$

n_i est le nombre de mole du constituant i ,

n_j est le nombre de mole du constituant j autre que i

L'activité a_i du corps « i » est liée à son potentiel chimique par la relation suivante

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln a_i$$

Aspect chimique, thermodynamique et cinétique



Rappel des concepts thermodynamiques de base

Grandeurs caractéristiques d'une réaction chimique (Les variables chimiques)

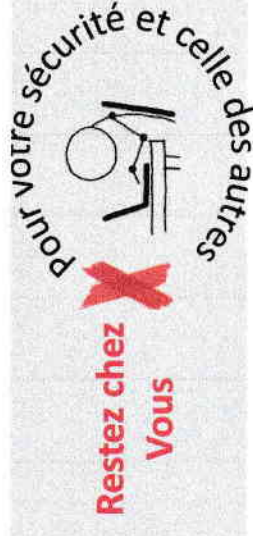
Le titre (ou fraction) molaire de A_i : $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = [A_i]$; n_i : nombre de mole de A_i et $\sum x_i = 1$

Le titre (ou fraction) massique en g : $\% p/p = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}} \times 100$

La concentration molaire ou molarité de A_i en mol/L ou M $C = \frac{n_i}{V} = [A_i]$

La pression partielle du constituant A_i : en Pa (bar ou atm) $P_i = \frac{n_i}{V} RT$

Aspect chimique, thermodynamique et cinétique



Les variables d'avancement de réaction

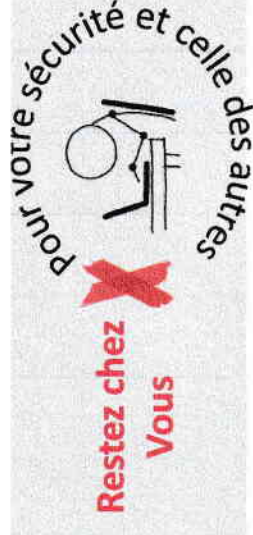
Avancement de réaction ξ au temps t en mol : $\xi = \frac{n_{t(i)} - n_{0(i)}}{\nu_i}$

Taux de conversion τ d'un réactif qui a réagit à l'instant t de la réaction : $\tau_i = \frac{n_{0(i)} - n_{t(i)}}{n_{0(i)}} \times 100$

Rendement r de réaction/ un produit (A_j) : $r(A_j) = \frac{\text{nombre de moles de } A_j \text{ formées}}{\text{nombre de moles de } A_j \text{ pour la réaction totale}}$

On peut également calculer le Rendement du traitement en % : $R = \frac{\text{masse récupérée}}{\text{masse alimentée}} \times 100$

Aspect chimique, thermodynamique et cinétique



Affinité – Constante d'équilibre

- Le critère de possibilité d'une transformation physico-chimique est que celle-ci s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre (ou enthalpie libre) du système siège de la transformation:

$$A = -\Delta G > 0$$

ou encore

$$A^\circ = -\Delta G^\circ > 0$$

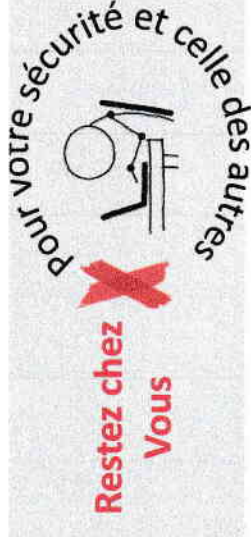
- Soit la réaction chimique : $m A + n B \leftrightarrow p C + q D$

Quand $A = 0$, on obtient la loi d'action de masse qui permet d'exprimer la **constante d'équilibre**:

$$K = \frac{(a_C)^p (a_D)^q}{(a_A)^m (a_B)^n}$$

a_A , a_B , a_C , a_D : activités des corps correspondants à l'équilibre.

Aspect chimique, thermodynamique et cinétique



K peut être exprimé d'après la variation d'enthalpie libre standard

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \Rightarrow \quad K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$$

Les activités des ions dans un milieu aqueux correspondent à leurs concentrations $(\frac{\text{mol}}{\text{L}}) / C^\circ (\frac{\text{mol}}{\text{L}})$.

C° : concentration de référence = 1 mol/L

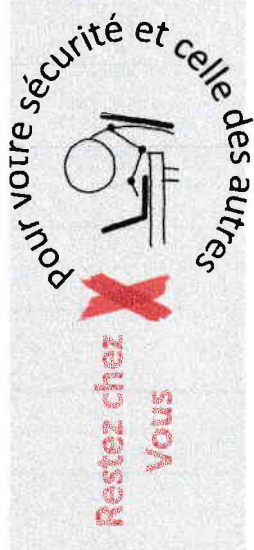
Soit la réaction de dissolution d'un composé ionique : $A_\alpha B_\beta (s) \leftrightarrow \alpha A^{\beta+} (aq) + \beta B^{\alpha-} (aq)$

La constante d'équilibre peut être définie par le **produit de solubilité** K_s :

$$K_s = a(A^{\beta+} (aq))^\alpha \cdot a(B^{\alpha-} (aq))^\beta$$

$$K_s = [A^{\beta+}]^\alpha \cdot [B^{\alpha-}]^\beta$$

Aspect chimique, thermodynamique et cinétique



En hydrométallurgie les réaction sont de deux types

Les réactions acido-basiques

Contrôlées par le pH de la solution d'attaque ou de précipitation.

Les réactions d'oxydoréduction

Mettant en œuvre des réactions élémentaires d'oxydation ou de réduction donc impliquant un transfert d' e^- .

Les diagrammes de Pourbaix $E_H - pH$, rassemblent les conditions de mise en solution ou de précipitation des espèces (ion, oxyde, etc.) en fonction de deux paramètres : pH et potentiel d'oxydo-réduction