



HAL
open science

Gestion des déchets minéraux industriels : de l'inertage à la valorisation matière : application aux effluents et boues d'hydroxydes à base de fer, zinc et nickel

Pascal Muller

► **To cite this version:**

Pascal Muller. Gestion des déchets minéraux industriels : de l'inertage à la valorisation matière : application aux effluents et boues d'hydroxydes à base de fer, zinc et nickel. Chimie. Université Paul Verlaine - Metz, 1997. Français. NNT : 1997METZ021S . tel-01777206

HAL Id: tel-01777206

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01777206>

Submitted on 24 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

6113418

L.E.M
LABORATOIRE D'ELECTROCHIMIE
DES MATERIAUX
U.A DO 158
UNIVERSITE DE METZ

U.F.R SCIENCES
FONDAMENTALES
ET APPLIQUEES

THESE

PRESENTEE POUR L'OBTENTION DU TITRE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ
(MENTION CHIMIE MINERALE ET ANALYTIQUE)

PAR

PASCAL MULLER

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	1997044S
Cote	S/M ₃ 97/21
Loc	Magasin

GESTION DES DECHETS MINERAUX INDUSTRIELS : DE L'INERTAGE A LA VALORISATION MATIERE APPLICATION AUX EFFLUENTS ET BOUES D'HYDROXYDES A BASE DE FER, ZINC ET NICKEL

SOUTENUE LE 30 JUIN 1997 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN :

RAPPORTEURS : M. A. VAN LIERDE PROFESSEUR (UNIVERSITE CATHOLIQUE DE LOUVAIN)
M. G. WILD DIRECTEUR DE RECHERCHE (CNRS ENSIC NANCY)
M. J. BESSIERE PROFESSEUR (UNIVERSITE HENRY POINCARÉ NANCY I)

EXAMINATEURS : M. F. ENGLIEHARD INGENIEUR (CREED LIMAY)
M. C. MILTON INGENIEUR (ADEME ANGERS)
M. E. MELIX MAITRE DE CONFERENCES (UNIVERSITE DE METZ)

DIRECTEUR DE THESE : M. J.M. LEQUIRE PROFESSEUR (UNIVERSITE DE METZ)

INVITE : M. P. VOLRIOT INGENIEUR (CEDILOR JOUY AUX ARCHES)

A MYRIAM ET ROXANE

A MES PARENTS

REMERCIEMENTS

Le travail de recherche présenté dans ce mémoire a été développé au Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux de l'Université de Metz.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Jean Marie Lecuire, Professeur à l'Université de Metz et Directeur du LEM qui m'a accueilli dans son laboratoire. Ses compétences scientifiques et ses nombreuses qualités humaines m'ont permis d'accomplir ce travail dans des conditions exceptionnelles.

Je remercie vivement Monsieur André Van Lierde, Professeur à l'Université Catholique de Louvain, qui m'a fait l'honneur d'être l'un de mes Rapporteurs.

Monsieur Gabriel Wild, Directeur de Recherche au CNRS (ENSIC - Nancy) a également accepté de consacrer son temps et ses compétences pour juger mon travail. Je voudrais qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie beaucoup Monsieur Jacques Bessière, Professeur à l'Université de Nancy I de s'être intéressé à ce travail et d'avoir bien voulu en être l'un des rapporteurs.

Je tiens également à remercier Monsieur François Enguehard, Ingénieur au Centre de Recherches et d'Essais pour l'Environnement et le Déchet (Limay) pour avoir suivi le développement de ces travaux et accepté de participer au Jury.

J'adresse mes remerciements à Monsieur P. Milton, Ingénieur à l'ADEME (Angers) qui a consenti à participer à ce Jury de thèse.

Monsieur Patrick Vouriot, Ingénieur à la société CEDILOR a également accepté de faire partie du Jury. Je l'en remercie sincèrement.

Je remercie tout particulièrement Monsieur Eric MEUX, Maître de Conférences à l'Université de Metz, pour avoir guidé mes travaux de recherche. J'ai trouvé en lui un ami, qui a toujours su me prodiguer les conseils scientifiques et l'aide qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

J'exprime toute ma gratitude à l'équipe du LEM et en particulier à Clotilde Boulanger, Maître de Conférences à l'Université de Metz, pour l'aide qu'elle m'a apporté au cours de ces 3 années de thèse mais également à Marc Beley, Professeur à l'Université de Metz pour ses judicieux conseils. Je joins à ces remerciements Pierre Magri, Ingénieur d'Etude au LEM, dont la disponibilité et l'aide technique m'ont été d'une grande aide.

Florence, Marc, Nathalie, Nicolas, Pierre, Zainhia, vous qui avez partagé mon quotidien durant ces dernières années....Merci.

Je tiens également à remercier Monsieur Alain Kohler, membre du Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de l'Université de Nancy I pour l'aide qu'il m'a apporté.

Enfin, je ne pourrais conclure sans remercier l'ensemble de ma famille et en particulier Myriam mon épouse et Roxane ma fille pour leur patience et leur soutien.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
PREAMBULE	
I - Les phénomènes d'adsorption.....	5
A) Origine de la charge électrique de surface.....	5
B) Les mécanismes d'adsorption.....	6
1) Complexation de surface.....	6
a) Complexe de sphère externe.....	6
b) Complexe de sphère interne.....	6
2) Précipitation de surface.....	11
C) Adsorption de cations métalliques - Interaction cations / hydroxydes.....	12
II - Formation de composés polymétalliques.....	14
III - Conclusion.....	16
 CHAPITRE 1 : INERTAGE DES BOUES D'HYDROXYDES METALLIQUES	
 Partie I : Sulfuration de ZnO et Zn(OH)₂	
I - Réactif d'inertage : les polysulfures.....	19
A) Préparation.....	19
1) Dismutation du soufre en milieu alcalin.....	19
2) Broyage mécano-chimique.....	20
B) Mode de contrôle.....	20
II - Méthode permettant de suivre l'avancement de la réaction de sulfuration.....	21
A) Suivi du taux de zinc sulfuré.....	21
B) Contrôle des polysulfures consommés.....	22
III - Etude de la sulfuration des (hydr)oxydes de zinc.....	22
A) Cinétique de sulfuration de ZnO.....	22
1) Polysulfures préparés par broyage mécano-chimique.....	22
2) Polysulfures préparées par dismutation du soufre en milieu alcalin.....	26
B - Cinétique de sulfuration de Zn(OH) ₂	29
1) Mode opératoire.....	29
2) Résultats et discussion.....	29
C) Discussion.....	34
IV - Etude électrocinétique des interactions sulfure de zinc - (hydr)oxyde de zinc.....	35
A) Introduction.....	35
B) Comparaison des courbes potentiel Zêta - pH des sulfures et des hydroxydes de zinc isolés.....	36
C) Etude sur des composés synthétisés au laboratoire.....	37
D) Discussion.....	38

Partie II : Sulfuration de Ni(OH)₂

I - Etude de la diffraction des composés du nickel.....	40
A) Etude du composé Ni(OH) ₂	40
1) Préparation de l'hydroxyde de nickel.....	40
2) Etude cristallographique.....	40
B) Etude du composé NiS.....	42
1) Préparation du sulfure de nickel.....	42
2) Etude cristallographique.....	42
II - Sulfuration de l'hydroxyde de nickel.....	45
A) Mode opératoire.....	46
B) Etude cristallographique.....	47
III - Approche d'une méthode permettant le suivi l'évolution de la réaction de sulfuration de l'hydroxyde de nickel.....	49
A - Influence de la concentration en produit cristallisé sur la hauteur des pics de diffraction. Etude préalable sur une poudre de chlorure de sodium.....	49
1) Préparation des échantillons de NaCl.....	49
2) Protocole opératoire.....	50
3) Discussion.....	50
B) Etude de la sulfuration de Ni(OH) ₂	52
1) Mode opératoire.....	52
2) Evolution de la teneur en polysulfures au cours de l'inertage.....	52
a) Contrôle des solutions de polysulfures.....	52
b) Résultats et discussion.....	53
3) Suivi de la réaction de sulfuration par diffraction des rayons X.....	54
IV - Etude du vieillissement du résidu de traitement.....	56
A) Etude cristallographique.....	57
B) Etude analytique de l'oxydabilité du sulfure de nickel.....	59
1) Préparation de NiS.....	60
2) Solubilité du composé au cours du vieillissement.....	60
a) Mode opératoire.....	60
b) Résultats et discussion.....	60
V - Conclusion.....	62

Partie III : Sulfuration des gâteaux d'hydroxydes métalliques

I - Echantillon de référence.....	64
A) Préparation.....	64
B) Composition de l'échantillon.....	64
1) Méthode d'analyse	64
2) Résultats et discussion.....	65
C) Etude en microscopie électronique à balayage.....	66
II - Contrôle de l'avancement réactionnel.....	70
A) Détermination du zinc total.....	70
B) Détermination du zinc lixiviable.....	70
III - Etude à température ambiante.....	71
A) Protocole opératoire.....	71
B) Résultats et discussions.....	71

IV - Etude à une température supérieure à l'ambiante.....	75
A) Protocole opératoire.....	75
B - Résultats et discussion.....	75
V - Conclusion sur la sulfuration des gâteaux - Extension de la méthode.....	76
Partie IV : Sulfuration des pulpes d'hydroxydes métalliques	
I - Contrôle du taux de zinc solubilisé.....	77
II - Comportement de $Zn(OH)_2$	77
A) Mode opératoire.....	77
B) Résultats et discussion.....	77
III - Comportement de $Zn(OH)_2$ en présence de $Fe(OH)_2$	79
A) Mode opératoire.....	79
B) Résultat et discussion.....	79
IV - Comportement de $Zn(OH)_2$ en présence de $Fe(OH)_3$	81
A) Mode opératoire.....	81
B) Résultats et discussion.....	81
V - Discussion.....	82
VI - Sulfuration d'un déchet industriel.....	83
A) Mode opératoire.....	83
B) Résultats et discussion.....	84
Conclusion sur le chapitre 1.....	85

CHAPITRE 2 : LIXIVIATION SELECTIVE DES FORMES MINERALOGIQUES DU ZINC DANS LES GATEAUX D'HYDROXYDES METALLIQUES

Partie I : Choix des réactifs de dissolution sélective

I - Utilisation de thiosulfate comme ligand.....	88
A) Expression de la solubilité de l'hydroxyde de zinc en présence de thiosulfate.....	88
1) Calcul de $\alpha_{Zn(OH)_i}$	88
2) Calcul de $\alpha_{ZnS_2O_3}$	89
3) Influence du pH sur le ligand thiosulfate.....	90
4) Solubilité de l'hydroxyde de zinc en milieu thiosulfate en fonction du pH.....	91
5) Tracé théorique de la courbe de solubilité de $Zn(OH)_2$ en milieu thiosulfate.....	92
B) Approche expérimentale.....	93
1) Protocole opératoire.....	93
2) Résultat et discussion.....	93

II - Caractère lixiviant de l'ion ammonium.....	94
A) Aspect théorique.....	94
1) Situation du problème.....	94
2) Bilan des réactions engendrées par la présence de l'ion ammonium.....	96
B) Etude expérimentale.....	100
1) Mode opératoire.....	100
2) Résultats et discussion.....	100
III - Utilisation du thiosulfate d'ammonium comme réactif lixiviant.....	102
A) Approche théorique - Calcul des constantes des réactions.....	102
B) Etude expérimentale - Solubilité de $Zn(OH)_2$	104
1) Protocole expérimentale.....	104
2) Résultats et discussion.....	104
C) Comportement de l'hydroxyde ferrique vis-à-vis du thiosulfate d'ammonium.....	106
1) Mode opératoire.....	107
2) Résultat.....	107
D) Discussion.....	107
IV - Etude de la triéthylènetétramine (trien) : $C_6H_{18}N_4$	108
A) Approche théorique.....	108
B) Etude expérimentale de la solubilité de $Zn(OH)_2$ en fonction de la concentration en triéthylènetétramine.....	110
1) Préparation du réactif de lixiviation.....	110
2) Mode opératoire.....	112
3) Résultats et discussions.....	112
C) Solubilité de l'hydroxyde ferrique dans une solution de triéthylènetétramine.....	113
1) Mode opératoire.....	113
2) Résultat.....	113
V - Etude de la tétraéthylènepentamine (tetren) : $C_8H_{23}N_5$	114
A) Approche théorique.....	114
B) Etude expérimentale de la solubilité de $Zn(OH)_2$ en fonction de la concentration en tétraéthylènepentamine.....	115
1) Préparation du réactif de lixiviation.....	115
2) Mode opératoire.....	116
3) Résultats et discussion.....	117
C) Solubilité de l'hydroxyde ferrique dans la tétraéthylènepentamine.....	117
VI - Conclusion.....	118

Partie II : Extension à l'étude des gâteaux d'hydroxydes métalliques

I - Echantillon de référence.....	120
A) Préparation.....	120
B) Composition de l'échantillon.....	121
II - Lixiviation à température ambiante.....	122
A) Protocole opératoire.....	122
B) Thiosulfate d'ammonium.....	122
C) Triéthylènetétramine protonnée ($H_2\text{trien}^{2+}$).....	124
D) Tétraéthylènepentamine protonnée ($H_3\text{tetren}^{3+}$).....	126
E) Discussion.....	127

III - Lixiviation pour des températures de travail supérieures à l'ambiante.....	129
A) Protocole opératoire.....	129
B) Résultats et discussion.....	130
IV - Influence du rapport Fer/Zinc sur la mobilité du zinc.....	133
A) Mode opératoire.....	133
B) Résultats et discussion.....	135
V - Conclusion.....	137

Partie III : Etude d'un gâteau d'hydroxydes métalliques résultant du traitement d'un effluent industriel

I - Echantillon industriel.....	138
II - Etude de la lixiviation du zinc.....	140
A) Protocole opératoire.....	140
B) Utilisation de la triéthylènetétramine protonnée.....	140
1) Etude à la température de 20 °C.....	140
2) Etude à 50 °C.....	142
B) Utilisation de la tétraéthylènepentamine protonnée.....	143
C) Discussion.....	145
Conclusion sur le chapitre 2.....	147

CHAPITRE 3 : VALORISATION MATIERE DES EFFLUENTS INDUSTRIELS PAR PRECIPITATION SELECTIVE

Choix d'un réactif de précipitation sélectif.....	150
Partie I : Approche générale	
I - Prévision des séparations d'ions métalliques par précipitations sélectives de leurs sulfures.....	152
II - Etude de la sélectivité des réactions de précipitation.....	155
III - Recherche d'un capteur.....	157
A) Approche du phénomène.....	157
B) Réaction engageant des ions argent.....	157
C) Réaction engageant un autre cation métallique.....	158
D) Réaction engageant plusieurs cations métalliques.....	162
E) Evolution du pH.....	165
F) Approche expérimentale du suivi de la sulfuration de Zn^{2+} par une solution de sulfure.....	167
1) Evolution potentiométrique.....	167
2) Evolution pHmétrique.....	169
3) Discussion.....	170

Partie II : Evolution des réactions de sulfuration dans des mélanges de cations métalliques

I) Appareillage.....	171
II) Conditions opératoires.....	172
III) Allure et exploitation des courbes obtenues.....	172
A) Cations métalliques seuls.....	174
1) Courbes de suivi potentiométrique et pHmétrique des réactions de précipitation.....	174
2) Courbes de suivi potentiométrique et pHmétrique des réactions d'oxydoréduction.....	178
a) Réduction de l'anion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	178
b) Réduction de l'anion CrO_4^{2-}	180
3) Réaction combinée : cas du Fer(III).....	181
Conclusion.....	185
B) Réactions engageant un mélange de plusieurs cations.....	186
1) Mélange Fe^{2+} - Zn^{2+}	186
2) Mélange Fe^{3+} - Zn^{2+}	189
3) Mélange Fe^{2+} - Ni^{2+}	191
4) Mélange Zn^{2+} - Ni^{2+}	194
IV - Conclusion.....	196

Partie III : Extension à la récupération sélective - Cas d'un effluent industriel.....

I - Caractéristiques de l'effluent industriel.....	198
II - Détermination des conditions de traitement.....	199
A) Mode opératoire.....	199
B) Allure des courbes obtenues et discussion.....	199
III - Précipitation sélective.....	201
A) Protocole opératoire.....	201
B) Résultats.....	201
Conclusion sur le chapitre 3.....	203

CONCLUSION GENERALE..... 205

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... 207

ANNEXE..... 210

INTRODUCTION

Ce mémoire de thèse présente les résultats obtenus sur la recherche de nouvelles voies de traitement chimique pour la gestion de déchets minéraux industriels et plus particulièrement ceux relatifs aux effluents liquides résultant des opérations de traitement de surface en sidérurgie et métallurgie.

Ces travaux s'inscrivent dans le thème général relatif à la réactivité chimique et électrochimique des solides minéraux développé au Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux (LEM) de l'université de Metz, URA CNRS n° 158 (Directeur D.GUERARD, NANCY).

Le travail scientifique s'est développé en relation avec le Centre de Recherches et d'Essais pour l'Environnement et le Déchet (CREED) implanté à Limay et la société CEDILOR (Centre d'Elimination des Déchets Industriels Lorrains) du groupe SARP industrie. Il a bénéficié en partie d'un soutien financier de l'ADEME (Agence de Développement pour l'Environnement et la Maîtrise de l'Energie).

L'industrie du traitement de surface génère chaque année des quantités importantes de boues estimées à 175 000 tonnes pour la France et 1 million pour la communauté Européenne [1]. La neutralisation des bains de traitement usés conduit à la formation de boues d'hydroxydes métalliques chargées en métaux lourds. Afin de répondre aux contraintes environnementales, ces boues conditionnées sous forme de gâteau par passage en filtre presse sont actuellement stockées en centre d'enfouissement technique de classe 1.

Les nouvelles normes françaises qui entreront en vigueur au 1^{er} janvier 1998 (loi n° 92-646 du 13 juillet 1992) stipulent que :

- 'A compter du 1er juillet 2002, les installations d'élimination des déchets par stockage ne seront autorisées à accueillir que des déchets ultimes'.

- 'Est ultime au sens de la présente loi, un déchet résultant ou non du traitement d'un déchet qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques ou économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de son caractère polluant ou dangereux'.

Les boues qui jouissaient jusqu'alors d'une réputation de déchets ultimes seront dès lors soumises à des conditions de mise en décharge de plus en plus strictes ne permettant plus leur stockage en l'état.

Les techniques actuelles de traitement de ce type de déchet sont principalement basées sur des procédés de solidification/stabilisation par liants hydrauliques, vitrification ou enrobage dans des matériaux organiques (liants hydrocarbonés, bitume, polymères...). Aucun procédé chimique de stabilisation de ces déchets n'est apparu dans les recherches bibliographiques que nous avons effectué. De la même façon, les traitements chimiques de valorisation des boues d'hydroxydes sont, au stade actuel de ce développement, quasi inexistantes.

L'objectif retenu pour ce travail correspond en premier lieu à étudier et exploiter la réactivité des boues pour réaliser une stabilisation chimique des éléments toxiques (Zinc, nickel, plomb, cadmium...) et définir des protocoles d'inertage applicables aux gâteaux d'hydroxydes issus des procédés physico-chimiques utilisés actuellement pour le traitement des effluents liquides.

En bénéficiant de l'expérience acquise précédemment par le laboratoire sur l'inertage des coproduits sidérurgiques (poussières d'aciérie électriques, boues de convertisseurs et de hauts fourneaux...), notre effort s'est porté vers les réactions de sulfuration.

En second lieu, le développement concerne une recherche de procédés conduisant à la valorisation matière, c'est à dire la définition de méthodes reposant sur la détoxication par séparation des éléments et visant le recyclage des produits obtenus ou leur utilisation dans des filières spécifiques.

Compte tenu de la diversité des effluents envisageables, nous avons choisi de conduire ces études sur un effluent type correspondant au mélange fer - zinc. Ces deux éléments sont en effet les constituants majoritaires des effluents industriels lorrains.

Le premier chapitre de ce mémoire reprend les travaux menés par Eric Meux [2] sur l'utilisation des polysulfures comme réactif d'inertage des métaux lourds.

La partie I étudie l'influence de ce réactif sur ZnO et $Zn(OH)_2$ en explicitant les méthodes de contrôle permettant de suivre l'évolution de la concentration en polysulfures et en zinc stabilisé au cours de l'inertage.

La partie II étend ce protocole à l'étude de l'hydroxyde de nickel en mettant en oeuvre une technique originale du suivi de la sulfuration par diffraction des rayons X.

La partie III propose l'application de la sulfuration aux gâteaux d'hydroxydes métalliques synthétisés au laboratoire.

Enfin, la partie IV envisage la sulfuration de la pulpe résultant de la neutralisation à la chaux d'une solution synthétique avant le passage au filtre-pressé et l'extension à l'étude d'un effluent industriel.

Le second chapitre concerne une recherche et une mise en application de techniques de lixiviation chimique des différentes phases minéralogiques du zinc présent dans les gâteaux d'hydroxydes.

La partie I permet de définir par un choix raisonné, un certain nombre de réactifs conjuguant effet de pH et complexation. Ces solutions doivent permettre la dissolution de quantité importante de zinc tout en maintenant sous forme solide la matrice ferrique. Nous proposerons d'abord une approche théorique des mécanismes de dissolution envisagés avant de réaliser une étude expérimentale sur le composé de référence $Zn(OH)_2$.

La partie II entreprend de tester les réactifs sélectionnés sur des gâteaux synthétiques préparés au laboratoire et de suivre l'évolution de la cinétique de dissolution du zinc présent au sein du résidu de traitement. Ce travail permet de définir des conditions opératoires précises dans les différents milieux réactionnels choisis.

La partie III permet l'extension de cette étude à des déchets réels chargés en fer et en zinc.

Le chapitre 3 met à profit les propriétés des polysulfures vis-à-vis des cations métalliques en solution en proposant le traitement direct des effluents liquides.

La partie I permet d'expliquer de manière théorique les réactions mises en jeu lors de l'ajout du réactif dans la solution afin de rechercher un capteur permettant de suivre les opérations de traitement.

La partie II développe les résultats expérimentaux obtenus pour l'étude des cations métalliques seuls en solution puis pour des mélanges plus ou moins complexes.

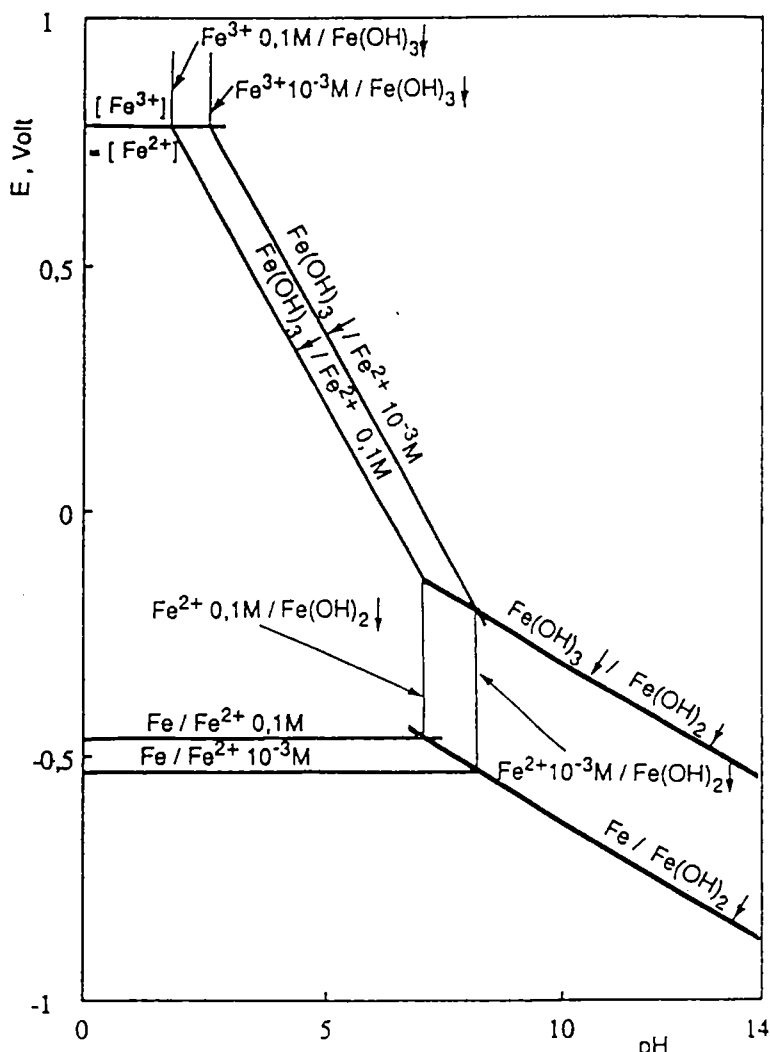
Enfin, la partie III propose l'extension de ce protocole au traitement d'un effluent réel dans le but de procéder à des opérations de valorisation matière de la totalité de l'effluent.

PREAMBULE

La précipitation de cations métalliques par élévation du pH de solutions contenant du fer et du zinc s'accompagne généralement de divers phénomènes physico-chimiques qui ne sont pas uniquement régis par les valeurs des constantes de solubilité K_s des différentes solides précipités. L'apparition de réactions aux interfaces et la formation d'oxydes polymétalliques jouent un rôle important dans les mécanismes de formation des boues étudiées.

Précisons dès maintenant que l'élévation de pH nécessaire à la précipitation sous forme d'hydroxydes métalliques des espèces présentes dans l'effluent à traiter peut entraîner l'oxydation par l'oxygène de l'air d'une fraction difficile à quantifier de Fe(II) en Fe(III) comme le montre le diagramme relatif à cette espèce représenté sur la figure 1.

Figure 1 : Diagramme potentiel-pH des systèmes du fer en milieu non complexant [3]



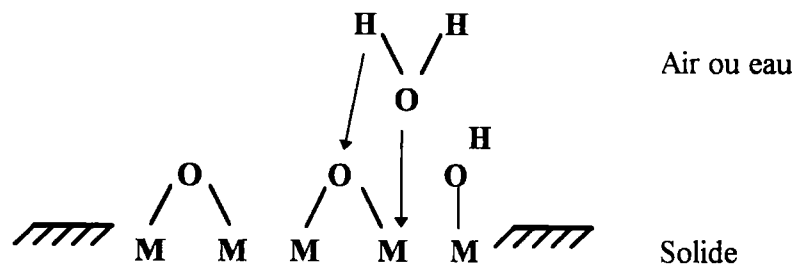
I - Les phénomènes d'adsorption

Ils sont liés aux interactions des solutés avec les phases solides. Ces interactions proviennent de l'apparition d'une charge électrique à la surface des particules.

A) Origine de la charge électrique de surface

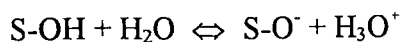
Deux points essentiels caractérisent la surface des particules d'oxydes métalliques et dominent leurs propriétés physico-chimiques. Elle est électriquement chargée et fortement hydratée. La charge des particules d'oxydes résulte de l'ionisation, au contact de l'eau, des groupes hydroxylés à leur surface. Ces groupes hydroxylés proviennent de l'existence d'une différence de potentiel chimique entre le solide et la solution. Pour des raisons d'ordre cinétique (faible mobilité des ions dans le solide) et thermodynamique (produit de solubilité), la migration des cations vers la phase liquide et la dissolution de l'oxyde n'ont pas lieu. Le potentiel chimique de l'atome d'oxygène peut néanmoins s'abaisser par adsorption d'eau et dissociation des molécules adsorbées, ce qui entraîne la présence des groupes hydroxylés sur la surface.

Figure 2 : Schéma de chimisorption de l'eau sur une surface d'oxyde [4].



Les groupes hydroxylés sont naturellement présents à la surface lorsque les particules d'(hydr)oxydes sont précipités en solution. En effet, ceux-ci proviennent de la sphère de coordination des derniers cations incorporés sous forme de complexe de charge nulle.

Ces groupes de surface notés S-OH s'ionisent au contact de l'eau selon les réactions suivantes

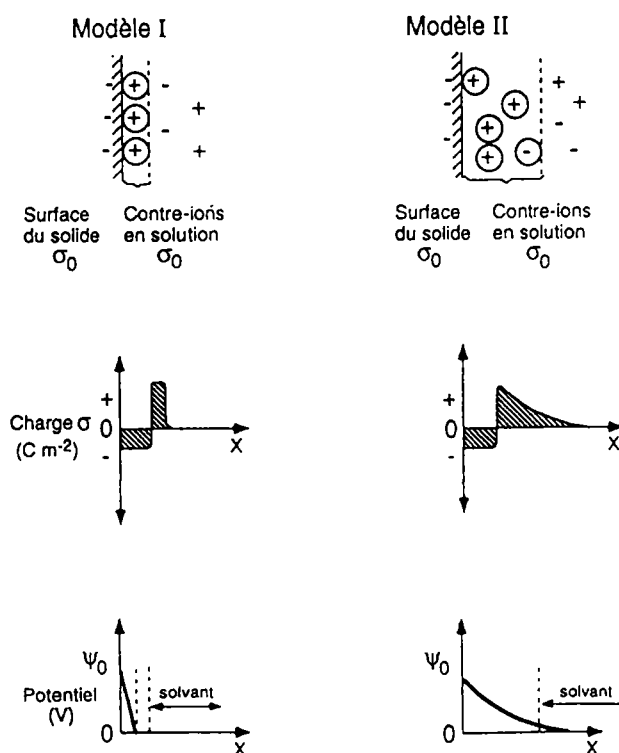


Les groupes de surface sont porteurs de charges positives, négatives ou nulles selon l'(hydr)oxyde qui confèrent à la surface des propriétés acides, basiques ou neutre respectivement. De manière tout à fait logique, il se forme en solution, à proximité de cette surface, une charge opposée. Deux modèles décrivant cette double couche électrique sont présentés sur la figure 3.

Figure 3 : Deux modèles simples de double couche à proximité d'une surface chargée [5].

Modèle I : Capacité constante ou double couche de Helmholtz avec une couche fixe d'ions de charge opposée.

modèle II : Modèle de Gouy-Chapman à distribution diffuse d'ions de charges opposées.



La densité superficielle globale de charge notée σ_0 est définie par la relation :

$$\sigma_0 = \left(\frac{F}{A} \right) [|S - OH_2^+| - |S - O^-|]$$

avec A : l'aire totale de la particule en $m^2.l^{-1}$
 F : la constante de Faraday 96490 C.mole⁻¹
 |S-OH₂⁺| et |S-O⁻| : la concentration de site chargées (mole.l⁻¹)

La charge de surface peut-être déterminée expérimentalement par la mesure de la mobilité électrophorétique (vitesse des particules dans un champs électrique). Cette valeur permet de calculer à l'aide d'équations de conversion le potentiel Zêta ξ défini comme le potentiel entre la face de charge fixe et le centre du nuage de contre ions au plan appelé plan de cisaillement. Ces équations sont définies en prenant en compte différents paramètres : force ionique de la solution, taille des particules... Les travaux de E.Hacquard [23] donnent de plus amples informations sur l'appareillage qui permet de réaliser ces mesures et sur les relations qui donnent accès à la valeur du potentiel Zêta. Les mesures électrophorétiques permettent de plus d'accéder à la valeur du pH pour lequel la charge de surface est nulle. Ce point est noté pH_{ZPC} (Zéro Point of Charge) ou PCN (Point de Charge Nulle). Pour cette valeur, on note l'absence d'adsorption spécifique sur l'oxyde. La valeur de PCN est caractéristique de l'oxyde et dépend de plusieurs facteurs (Polarisation des groupes de surface par le cation, structure cristalline et morphologie des particules, traitements physico-chimiques et thermiques). Il s'en suit une grande diversité des valeurs de PCN rapportées dans la littérature. Le tableau 1 en donne quelques exemples.

Tableau 1 : Point de Charge Nulle (PCN) de différents oxydes et hydroxydes métalliques [23].

Composé	PCN	Référence
α -Fe ₂ O ₃	5,5 - 9	[Parks (1965)]
ZnO	9 - 10	[Parks (1965)]
MgO	12,5	[Parks (1965)]
α -FeOOH	7,3	[Atkinson et al (1972)]
γ -Fe(OH) ₃	7,4	[Parks (1965)]
Fe(OH) ₃ amorphe	8,5	[Parks (1965)]
Ni(OH) ₂	11,1	[Tewari (1976)]
Zn(OH) ₂	7,8	[Yoon (1979)]
Pb(OH) ₂	12,0	[Fornasiero (1994)]

L'étude des phénomènes liés à l'interface oxyde-solution a fait l'objet de nombreux travaux de modélisation que nous ne développerons pas ici et qui permettent d'associer aux considérations phénoménologiques une approche quantitative permettant de lier les caractéristiques de la surface à celle du milieu environnant.

B) Les mécanismes d'adsorption

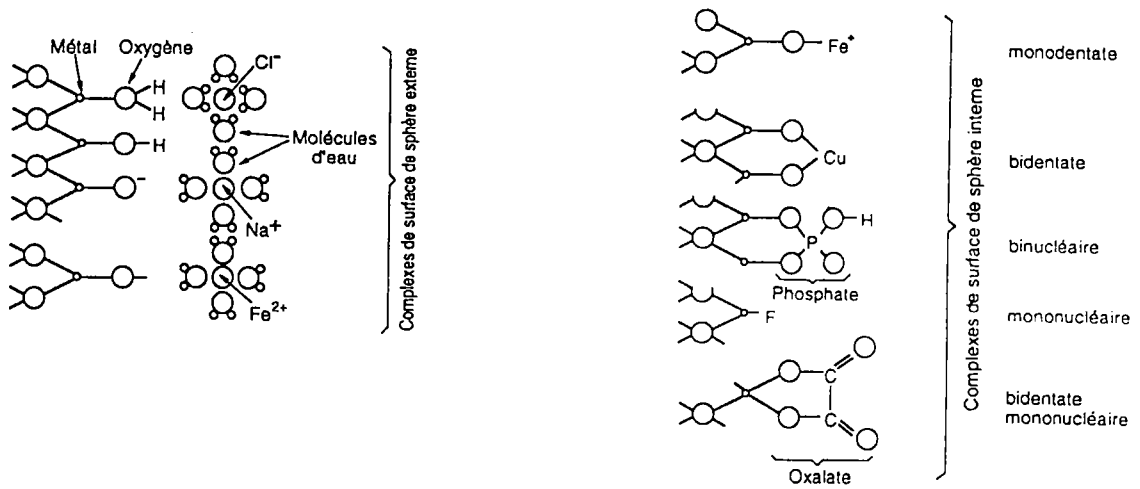
1) Complexation de surface

L'apparition de la charge de surface des oxydes (négative ou nulle) est directement liée à la présence des groupes hydroxylés. Ces derniers sont à l'origine des interactions entre la surface et les cations en solution. Il convient toutefois de distinguer plusieurs types d'interaction selon la nature de la liaison établie entre l'ion adsorbé et la surface:

- interaction électrostatique : complexe à sphère externe
- chimisorption : complexe à sphère interne.

La figure 4 représente de manière schématique la nature de ces différents types de liaison.

Figure 4 : Représentation schématique de la nature des liaisons des cations et des anions sur une surface d'oxydes ou d'aluminosilicates en solution [5].



a) Complexes de sphère externe

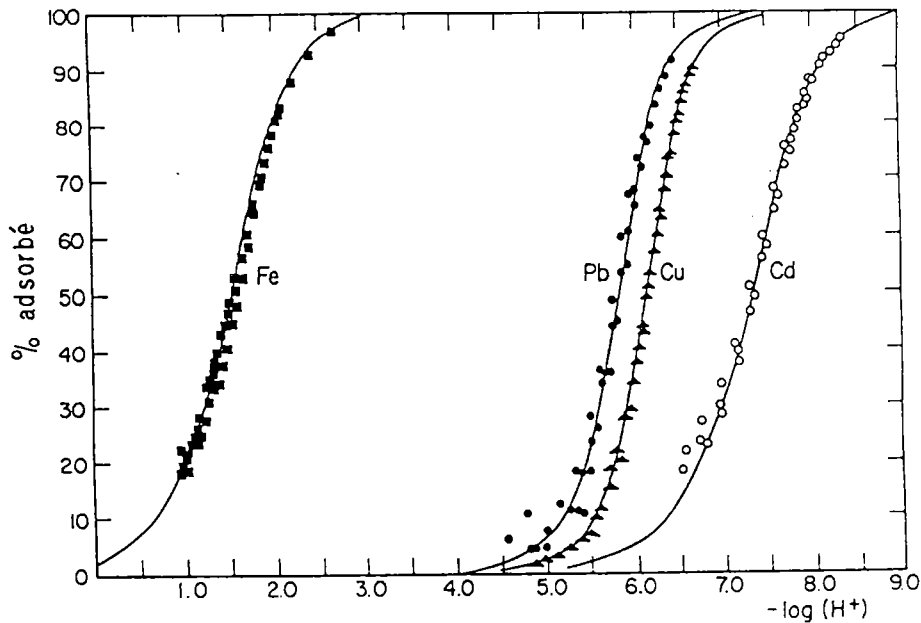
La nature des liaisons engagées dans ce type de réaction est principalement de nature électrostatique. Les ions chargés positivement sont attirés vers la surface de l'oxyde lorsque celui-ci est chargé négativement et demeure dans la couche de solvatation où leur mobilité y est restreinte. La force des liaisons de ces complexes n'est pas très conséquente puisque une simple modification de la force ionique de la solution suffit souvent à déplacer les équilibres mis en jeu.

b) Complexes de sphère interne

Ce type d'adsorption est caractéristique de certains cations possédant une très forte affinité pour les surfaces d'oxydes. C'est le cas des cations facilement hydrolysables tel que Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} ... L'adsorption peut s'effectuer contre les forces électrostatiques et pour des pH inférieurs au PCN de l'oxyde. Dans le cas de complexe de sphère interne, une liaison chimique covalente apparaît entre l'oxygène donneur d'électrons et le cation métallique.

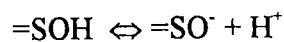
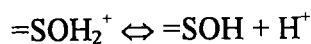
L'adsorption de ces cations dépend très fortement du pH puisqu'il existe un étroit domaine de pH de une à deux unités dans lequel le taux d'adsorption passe de 0 à 100 %. La figure 5 représente les isothermes d'adsorption de quelques cations métallique sur SiO₂ en fonction du pH. Ces complexes engagent des liaisons de type covalent qui sont beaucoup plus stables que les complexes de sphère externe.

Figure 5 : Isotherme d'adsorption de Fe(III), Pb(II), Cu(II) et Cd(II) sur SiO₂ en fonction du pH [5].

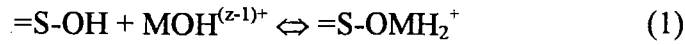


Dans le cas du modèle de complexation de surface, nous avons signalé précédemment que les groupes fonctionnels hydroxyles à la surface de l'oxyde peuvent être considérés comme des diacides faibles et sont dès lors gouvernés par des réactions acides/bases.

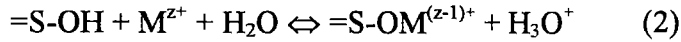
Ce caractère amphotère est illustré par les réactions :



Différents mécanismes peuvent rendre compte de l'adsorption des cations sur la surface des oxydes. On peut envisager que le cation hydrolysé en solution se physisorbe sur la surface :



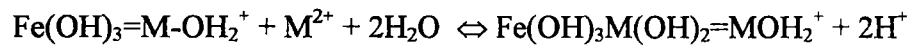
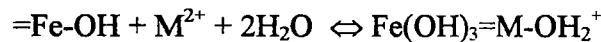
ou encore que le cation s'hydrolyse à la surface de l'oxyde après adsorption, en libérant un proton :



La mise en place des réactions (1) et (2) est en fait directement liée au pH de la solution et il est possible dans certain cas d'envisager l'adsorption de particules précipitées au sein de la solution comme l'ont montré certains travaux que nous présenterons plus loin.

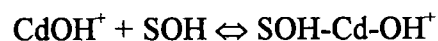
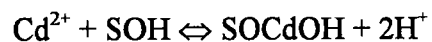
2) Précipitation de surface

Lorsqu'une quantité importante de métal est fixée à la surface de l'oxyde, on peut avoir formation d'un précipité sur la surface du solide alors que les conditions de précipitation en solution ne sont pas satisfaites. Cet hydroxyde métallique peut à son tour être le siège de phénomènes d'adsorption suivis de précipitation de surface. Ce phénomène est illustré par l'exemple de la goethite où les réactions sont décrites d'après [6]



C) Adsorption de cations métalliques - Interaction cations / hydroxydes

L'adsorption des métaux sur les surfaces d'oxydes a déjà fait l'objet de nombreux travaux qui soulignent l'importance de ces phénomènes dans les réactions mettant en présence des solutions et des solides. La plupart de ces études se proposent d'expliquer les phénomènes qui interviennent dans les procédés de transport des ions minéraux dans les eaux naturelles. A ce titre, nous pouvons citer les travaux de Music [7], Benjamin [8], Coughlin [9] qui étudient la fixation des métaux à l'état de trace (10^{-5} à 10^{-8} M) sur des surfaces d'oxydes et d'hydroxydes et l'ouvrage plus général de Sigg [5] qui traite des différents mécanismes de transport de matière dans le milieu aquatique. Nous avons vu précédemment que l'adsorption des métaux est directement liée à la valeur du pH et le cation peut-être fixé sous différentes formes (M^{2+} , MOH^+ ...). A ce titre, Benjamin [8] envisage l'adsorption de Cd(II) sur $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ amorphe selon les réactions



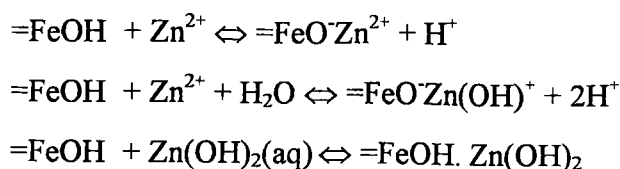
Il montre que pour une concentration en fer total de 10^{-3} M près de 80 % du cadmium à $5 \cdot 10^{-5}$ M initialement est adsorbé pour un pH de 8. Des résultats similaires sont observés pour le Plomb à pH 5,5, le zinc à pH 7,5 et le cuivre à pH 6. Pour quantifier l'importance du phénomène, on détermine le taux d'adsorption c'est à dire le rapport du nombre de moles de métal adsorbé et le nombre total de moles de métal initialement en solution soit :

$$\text{taux d'absorption} = \frac{\text{Nombre de moles de zinc adsorbées}}{\text{Nombre de moles de zinc initiales en solution}} \times 100$$

Une étude par spectroscopie des rayons X (XPS) menée sur l'adsorption de cobalt(II) sur la goéthite $\alpha\text{-FeOOH}$ [2] montre que pour un $\text{pH} < 6,5$ c'est $[\text{Co}(\text{OH})_2]^{2+}$ positivement chargé qui s'adsorbe sur les groupes hydroxylés de la surface négativement chargée sous forme de complexes de sphère externe ($\text{PCN}_{\alpha\text{-FeOOH}} = 6,5$). Pour des pH inférieurs au pH de précipitation de l'hydroxyde $\text{Co}(\text{OH})_2$ compris entre 6,5 et 7,5 il semble que les groupes hydroxyles de surface conduisent après adsorption de Co(II) à la formation de $\text{Co}(\text{OH})_2$ par suite de la

formation de complexe de sphère interne. Enfin, pour des pH supérieurs à 8, il y a de forte chance pour que l'hydroxyde se forme en solution puis soit adsorbé sur la goethite.

Music [7] décrit l'adsorption du zinc sur α -Fe₂O₃ selon les réactions de surface suivantes :



Les cations métalliques une fois fixés sur la surface peuvent dans certains cas diffuser à l'intérieur des pores de l'oxyde avant d'atteindre un équilibre thermodynamique. Ce phénomène peut donner lieu à un 'piégeage' du zinc dans les pores de l'hydroxyde ferrique perturbant fortement la mobilité de ce cation.

L'adsorption de zinc à des pH élevés peut conduire selon certains auteurs à la formation de composés mixtes. Harvey [10] suggère la formation de ferrite de zinc qui résulteraient de l'adsorption de Zn²⁺ sur l'hydroxyde ferrique amorphe. Cette réaction est décrite par l'équilibre



Des études montrent que l'adsorption des cations métalliques est également possible dans le cas où coexiste également en solution un ligand susceptible de complexer le métal. Nowack [11] décrit l'adsorption de Co(III)EDTA sur Al₂O₃ par un mécanisme de complexation à sphère externe :



Cette étude bibliographique montre que les mécanismes d'adsorption résultant de la coprécipitation des hydroxydes métalliques peuvent être responsables de la formation de composé présentant des réactivités différentes de celles des hydroxydes métalliques précipités séparément. La formation par voie aqueuse de ces composés de type polymétalliques est décrite de manière plus générale dans d'autres ouvrages [3, 4]. Si le phénomène d'adsorption n'y est pas cité, il y a de fortes présomptions pour que les mécanismes liés à la synthèse de ses espèces polymétalliques engagent aussi des processus d'adsorption.

II - Formation de composés polymétalliques

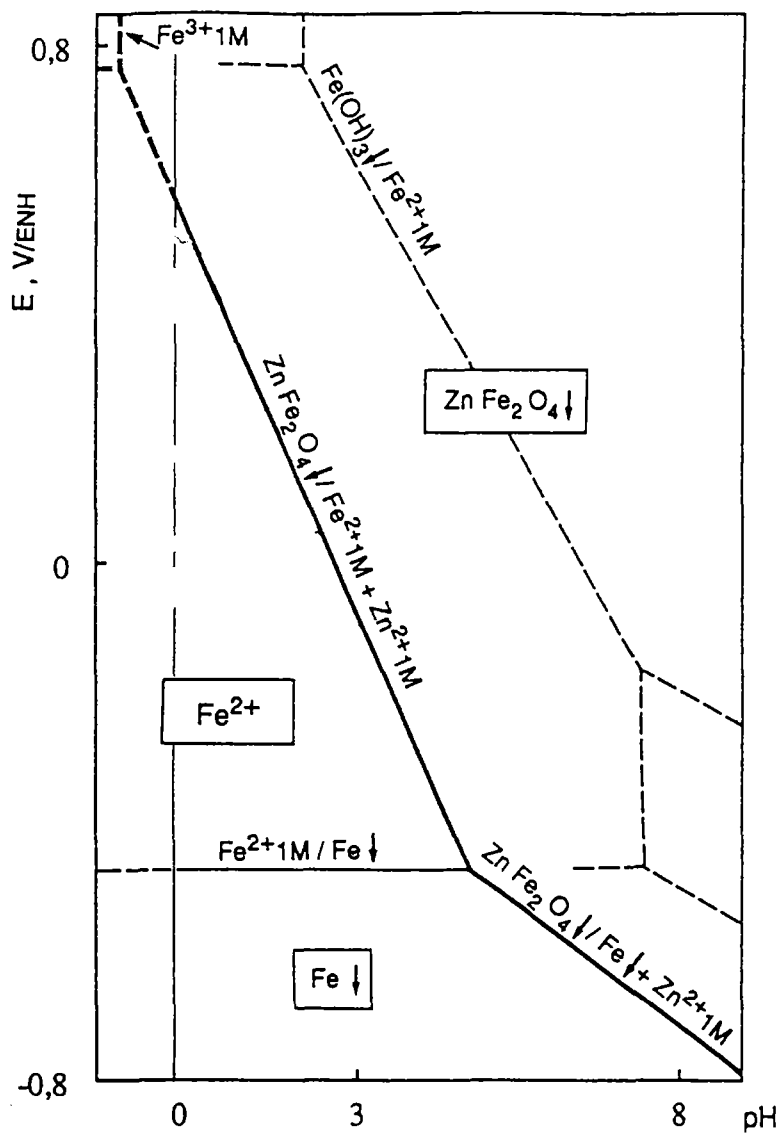
La coprécipitation de cations de même nature chimique et de degrés d'oxydation différents peu conduire à des phases cristallines à valence mixte. Par exemple, l'alcalinisation à $\text{pH} > 9$ du mélange $\text{Fe(III)/Fe(II)} = 0,5$ forme la magnétite stoechiométrique Fe_3O_4 [4]. Des structures similaires, quoique lacunaires peuvent être obtenues pour des rapports en Fe(III)/Fe(II) différents. La littérature [4] fait état d'oxydes polymétalliques de type $\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_2\text{O}_4$ issus de la coprécipitation de différents cations. La synthèse par voie aqueuse de ferrites partiellement substitués par des éléments divalents tels que Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} est effectuée de façon indirecte par précipitation des ions Fe^{2+} et M^{2+} sous forme d'hydroxydes puis oxydation à l'air de la suspension à $65\text{ }^\circ\text{C}$ [4].

Dans le cas du zinc, les phases stoechiométriques permettant d'aboutir au composé ZnFe_2O_4 peuvent être atteintes pour des conditions précises d'acidité et de composition $\text{Zn}^{2+} / \text{Fe}^{2+}$ [4]. La thermodynamique permet d'envisager des réactions similaires bien que cinétiquement plus lentes dans le cas d'un vieillissement à température et atmosphère ambiante, conditions auxquelles sont soumises les boues issues de l'épuration des effluents liquides.

La figure 6 représente le diagramme potentiel-pH [3] du fer en présence de Zn^{2+} 1 M en solution aqueuse à température ordinaire. Il indique que le domaine de stabilité du composé insoluble ZnFe_2O_4 formé à la place de Fe_2O_3 ou Fe(OH)_3 . Ce diagramme a été établi en admettant que la solubilité du composé obéit à la loi du produit de solubilité

$$K_s = [\text{Zn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^2[\text{OH}^-]^8 \text{ avec } \text{p}K_s = 120 \text{ [3]}$$

Figure 6 : Diagramme potentiel - pH du fer en présence de Zn^{2+} 1 M [3]



III - Conclusion

L'étude bibliographique des phénomènes liés à la précipitation aux hydroxydes montre que la formation par voie aqueuse de composés polymétalliques MFe_2O_4 est possible. Elle met en oeuvre des processus d'adsorption des métaux sous différentes formes (cations métalliques, hydroxylés ou précipités) sur la surface des oxydes. Les travaux cités précédemment décrivent la synthèse de ferrite de zinc par coprécipitation de solutions mixtes de fer(II) et de zinc(II). Ils signalent aussi la formation de $ZnFe_2O_4$ par un processus d'adsorption du zinc sur l'hydroxyde ferrique $Fe(OH)_3$.

La détoxification des effluents industriels contenant du zinc et du fer est réalisée par précipitation des hydroxydes métalliques à l'aide de lait de chaux. Nous avons vu que la coprécipitation de ces métaux engage des phénomènes qui peuvent provoquer la formation d'éléments combinés. Les gâteaux obtenus après passage au filtre presse contiennent vraisemblablement des grains de ferrites de zinc dont la réactivité différente de celle des (hydr)oxydes métalliques précipités séparément devra être prise en compte dans la suite de ce travail. Il est en effet fort probable que ces composés puissent jouer un rôle prépondérant dans les opérations de sulfuration et de lixiviation sélective que nous nous proposons d'étudier.

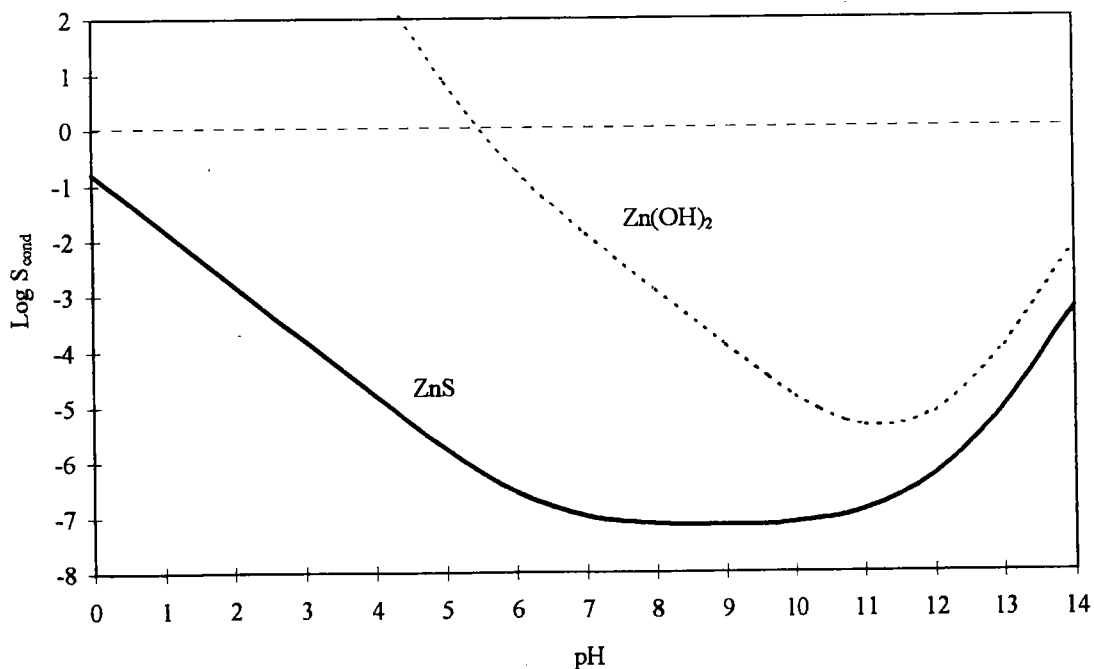
CHAPITRE 1

INERTAGE DES BOUES D'HYDROXYDES METALLIQUES

Compte tenu de l'évolution des normes autorisant le stockage des résidus solides issus des traitements d'épuration chimique des bains de traitement de surface (boues et gâteaux d'hydroxydes métalliques), il est envisageable qu'un renforcement des contrôles à l'entrée des C.E.T classe 1 ne permettent plus l'acceptabilité de ces déchets dans l'état. L'une des principales causes de ce refus pourrait être liée à leur teneur en métaux lourds (Zinc, Cadmium, Nickel, Plomb...) et aux risques de relargage de ces métaux dans l'environnement. Le zinc est l'espèce métallique majoritaire après le fer dans les effluents liquides issus de l'industrie du traitement de surface, il est donc normal de le retrouver en quantité importante dans les gâteaux d'hydroxydes résultant de l'épuration physico-chimique de ces effluents. Le zinc y est majoritairement sous forme d'hydroxyde. L'évolution des propriétés minéralogiques de ce composé en fonction du vieillissement des précipités pourrait conduire à une structure proche de celle de l'oxyde de zinc.

Si on compare les solubilités respectives de ZnO et de ZnS en fonction de l'évolution de pH, on constate la stabilité importante du sulfure par rapport à l'oxyde. La transformation chimique des (hydr)oxydes métalliques, et plus particulièrement ceux engageant des métaux lourds, en sulfure MS augmente le caractère insoluble du composé et diminue de ce fait sa mobilité.

Figure 1.I.1 : Diagramme de solubilité de ZnS et ZnO en fonction de la variation de pH



La réactivité de solutions de polysulfures sur l'oxyde de zinc, le carbonate de zinc, le zinc métallique et les formes combinées du zinc avec les oxydes de fer a déjà fait l'objet d'une étude au laboratoire [2] qui montre l'efficacité de la sulfuration sur les formes ZnO et $ZnCO_3$. Ce travail, étendu à des poussières d'aciéries électriques a permis d'envisager une stabilisation chimique de ces résidus les rendant totalement inertes vis-à-vis des tests de lixiviation normalisés et permettant leur stockage en centre d'enfouissement technique de classe I (C.E.T classe 1). Il est important de noter que la transformation chimique de ces composés sous forme de sulfure de zinc les ramène à la forme sous laquelle on trouve couramment le zinc dans la nature.

Dans cette optique, il peut paraître intéressant d'appliquer aux gâteaux d'hydroxydes métalliques un traitement similaire à celui qui a été envisagé sur les poussières d'aciéries électriques.

Nous rappellerons dans un premier temps les procédés permettant la synthèse des solutions de polysulfures et les techniques permettant de contrôler leur pouvoir sulfurant.

Nous reprendrons par la suite les expériences menées sur la sulfuration de ZnO avant de nous intéresser au comportement des polysulfures sur l'hydroxyde de zinc en explicitant le moyen de suivre l'avancement réactionnel.

PARTIE I

SULFURATION DE Z_NO ET $Z_N(OH)_2$

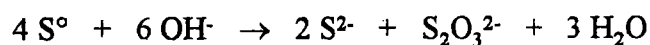
I - Réactif d'inertage : les polysulfures

A) Préparation

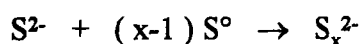
Deux modes de préparation des solutions de polysulfures ont été retenus dans notre étude. Le premier met à profit le phénomène de dismutation du soufre élémentaire en milieu alcalin, le second est basé sur le broyage réactif des phases solides S° et Na_2S .

1) Dismutation du soufre en milieu alcalin

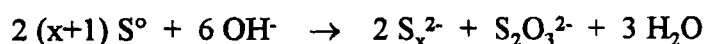
La dismutation du soufre élémentaire en milieu alcalin est décrite par la réaction primaire



à laquelle se superpose la réaction



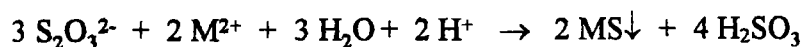
ce qui conduit à la réaction générale



Pour un excès de soufre élémentaire, l'indice de polysulfuration $x = 5$ devrait être théoriquement obtenu mais ce taux n'est jamais rigoureusement atteint.

Le protocole de synthèse impose un travail prolongé à chaud. Ce procédé ne nécessite qu'un approvisionnement en soufre élémentaire de valeur marchande réduite et un milieu basique pouvant être assuré industriellement par de l'hydroxyde de sodium ou de l'hydroxyde de calcium, ce dernier réactif étant lui même économiquement abordable. Ce procédé apparaît donc répondre au mieux aux impératifs économiques.

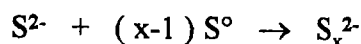
Il faut remarqué que la solution résultant de la dismutation du soufre contient, en plus des polysulfures, des ions thiosulfates qui peuvent être également considérés comme des agents de sulfuration, en raison de leur dismutation en présence de métaux à sulfures très insolubles, selon la réaction



avec cette fois production de sulfites.

2) Broyage réactif

La seconde méthode permet l'obtention de polysulfures par une technique exploitant l'énergie mécanique développée dans un broyeur. Ce broyage réactif des phases solides S^0 et Na_2S dans un mortier de porcelaine selon la réaction



permet d'obtenir rapidement et de manière fiable des polysulfures à valeur de x fixée par la composition initiale.

Le rendement réactionnel est de 95 %. Il faut noter dans ce cas, l'obtention de la seule espèce S_x^{2-} sans présence de $S_2O_3^{2-}$.

B) Mode de contrôle

L'analyse des solutions de polysulfures est fondée sur leur réactivité avec l'ion Ag^+ . Le principe de cette méthode correspond à une technique volumétrique. Elle a été proposée par Piccardi, Udisti et Cellini-Legittimo [12] et améliorée par Eric Meux [2] qui préconise un travail en milieu ammoniacal (70 g.l⁻¹ de NH_4Cl et 8 M en ammoniacque). Le dosage met à profit les propriétés sulfurantes des polysulfures notamment vis-à-vis de l'ion Ag^+ dont le sulfure a un produit de solubilité très faible ($K_s^{abs} = 6,3 \cdot 10^{-50}$).

Le protocole engage une solution de nitrate d'argent comme titrant. Le réactif est introduit à l'échantillon de S_x^{2-} à l'aide d'un appareil de titration automatisé comprenant une burette EBX 3 et un TT processeur 2 de la société Tacussel. Le suivi de l'avancement est obtenu par potentiométrie avec le couple d'électrode $Ag^0 + ECS$ / pont salin à KNO_3 . Les données expérimentales sont transmises à un micro-ordinateur et traitées à l'aide d'un logiciel adapté.

Il faut noter que cette analyse donne à la fois le pouvoir sulfurant global de la solution ainsi que l'indice de condensation x du polysulfure S_x^{2-} .

II - Méthode permettant de suivre l'avancement de la réaction de sulfuration

Deux méthodes permettent de suivre l'avancement réactionnel de la sulfuration des solides :

■ le taux de zinc sulfuré

La première met à profit la différence de solubilité de ZnS et ZnO dans l'acétate d'ammonium à 30 %. Ce réactif permet de dissoudre sélectivement ZnO qui peut alors être dosé par les techniques classiques d'analyse chimique des ions en solution.

■ le taux de polysulfures consommés

La seconde méthode donne accès à la concentration en polysulfures résiduels après le traitement.

A) Suivi du taux de zinc sulfuré

Après différents temps d'agitation, les mélanges contenant les formes minéralogiques du zinc sont séparés de la solution de polysulfures résiduels par centrifugation, soigneusement lavés à l'eau permutée et séchés à l'étuve à une température de 100° C. Le résidu solide contient du sulfure de zinc, de l'hydroxyde ou de l'oxyde de zinc provenant du produit initial non sulfuré ainsi que du soufre colloïdal résultant de la sulfuration. De manière à déterminer le taux de zinc non sulfuré, une technique de dissolution sélective des formes ZnO et Zn(OH)₂ s'appuyant sur les travaux de D.Ravaine et A.Ziebel [13] est envisagée. L'application de cette méthode à notre étude consiste à attaquer, durant 15 mn, 200 mg de l'échantillon par 50 ml d'une solution d'acétate d'ammonium à 30 %. Cette opération est réalisée dans un ballon chauffé à ébullition avec un système de reflux. La solution est alors filtrée et complétée en fiole de 100 ml puis dosée par polarographie différentielle à impulsion (DPP) dans un milieu électrolytique HCl 0,1 M (Annexe 1). Cette opération nous permet de connaître le nombre de moles de zinc non sulfuré dans le résidu de traitement, ramené à 1 g de solide et que nous notons $N_{\text{lixivié}}^{\text{Zn(II)}}$ (mole / g).

De manière à déterminer la quantité de zinc total dans l'échantillon inerté, on effectue une attaque à chaud de 100 mg de ce produit par 20 ml d'acide chlorhydrique 6 N. La solution issue de la filtration de l'attaque est complétée en fiole de 100 ml et dosée par DPP.

Le nombre de moles de zinc total dans 1 g de l'échantillon est noté $N_{\text{total}}^{\text{Zn(II)}}$ (mole / g). Le taux de zinc solubilisé par l'attaque acétate d'ammonium à 30 % est donné par la relation :

$$\% \text{ zinc lixivié} = \frac{N_{\text{lixivié}}^{\text{Zn(II)}}}{N_{\text{total}}^{\text{Zn(II)}}} \times 100$$

B) Contrôle des polysulfures consommés

Les solutions de polysulfures résultant de la séparation du mélange liquide-solide sont diluées de manière appropriée et conditionnées en fioles jaugées. Le dosage argentimétrique permet de suivre l'évolution de la concentration en polysulfures au sein du mélange réactionnel et d'accéder au nombre de moles de polysulfures qui a réagi avec le solide.

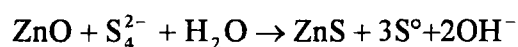
III - Etude de la sulfuration des (hydr)oxydes de zinc

A) Cinétique de sulfuration de ZnO

Afin de vérifier si le mode de préparation de la solution d'inertage (synthèse mécano-chimique ou dismutation du soufre en milieu alcalin) a une incidence sur la sulfuration, nous proposons de réaliser l'étude pour chacune des solutions de polysulfures.

1) Polysulfures préparés par broyage mécano-chimique

Un mélange réactif constitué de 20 g de ZnO (commercial MERCK pour analyse) et de 210 ml de polysulfures à 1.262 M, soit un excès de 8 % par rapport à la stœchiométrie de la réaction de sulfuration :

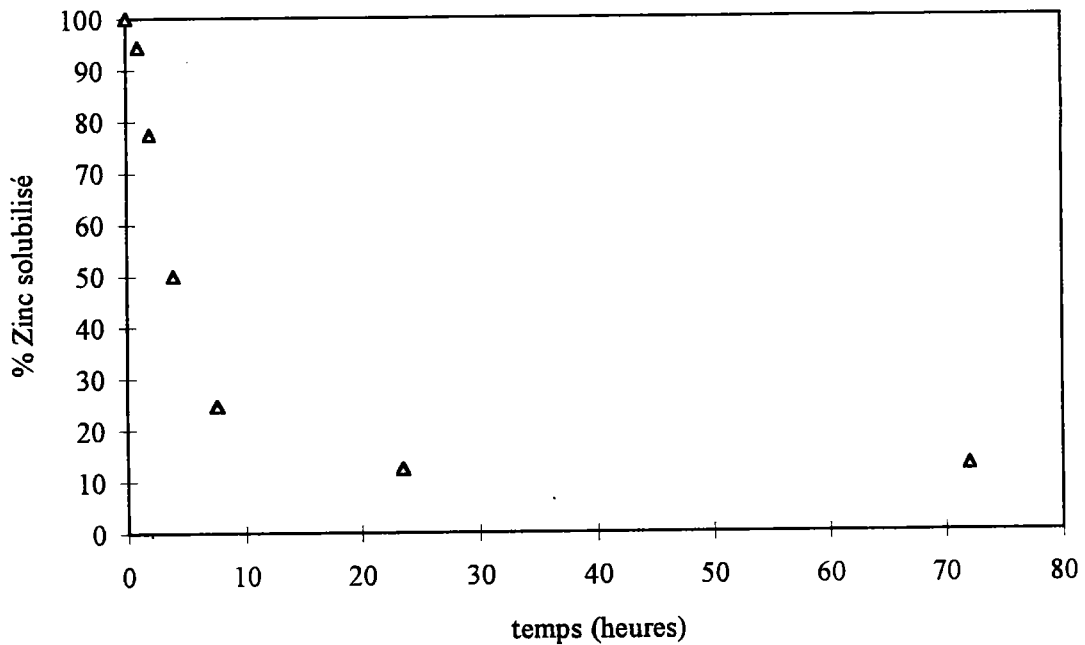


est soumis à une agitation magnétique

Afin d'éviter les problèmes liés à l'oxydation des polysulfures par l'oxygène de l'air, une atmosphère inerte d'azote a été maintenue dans la cellule tout au long de l'expérience. Ce travail a été opéré à la température de 20 °C.

Des prélèvements de 10 ml ont été effectués à différents temps à l'aide d'une seringue afin de déterminer la quantité de zinc non sulfuré et la teneur en polysulfures résiduels. La figure 1.I.2 donne l'évolution de la teneur en zinc non sulfuré au cours du traitement de sulfuration.

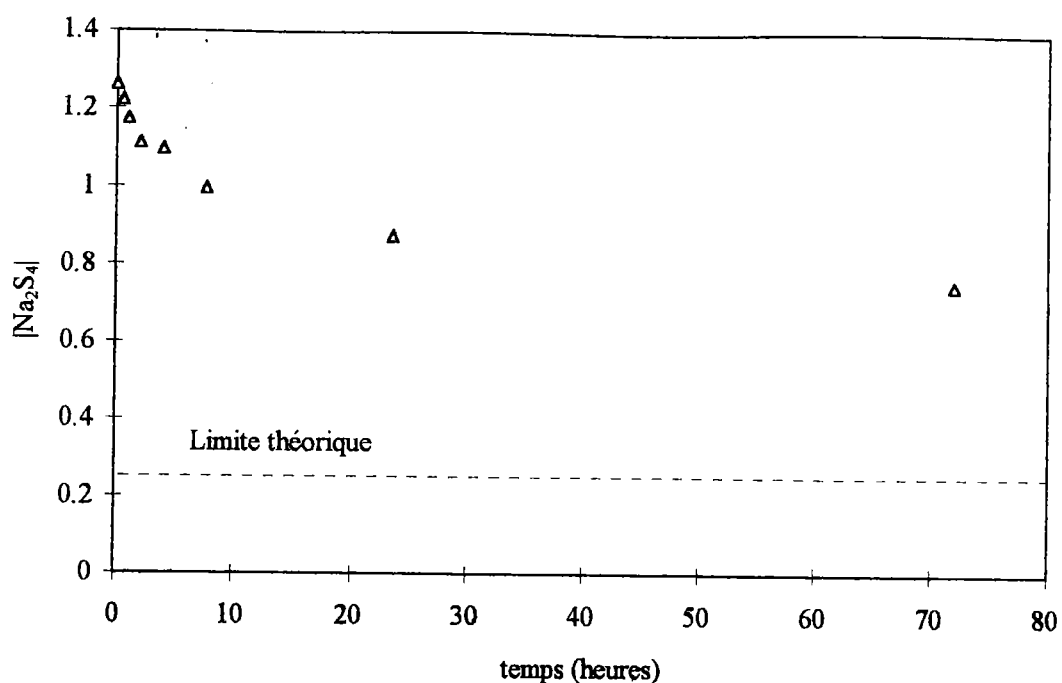
Figure 1.I.2 : Quantité de zinc solubilisable par l'acétate d'ammonium à 30 % dans le résidu de ZnO au cours de l'inertage



On constate que la sulfuration de l'oxyde de zinc est incomplète même après un traitement prolongé de 72 heures. La teneur en zinc solubilisé atteint une valeur de 12,43 % au bout de 24 heures, après quoi la réaction de sulfuration semble ne plus pouvoir se développer.

L'évolution de la concentration en polysulfures au sein de la solution est représentée sur la figure 1.I.3. L'allure est conforme à celle observée pour le suivi du zinc solubilisable par l'acétate d'ammonium à 30 %.

Figure 1.L3 : Suivi de la teneur en polysulfures en fonction du temps de réaction

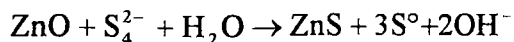


Le trait en pointillé correspond à la limite théorique de la concentration en polysulfures, au terme de la réaction $\text{ZnO} + \text{S}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnS} + 3 \text{S}^\circ + 2\text{OH}^-$ si celle-ci était quantitative.

Tableau 1.L1 : Comparaison entre le nombre de moles de polysulfures consommés et le nombre de moles de zinc non solubilisé par le test à l'acétate d'ammonium à 30 %.

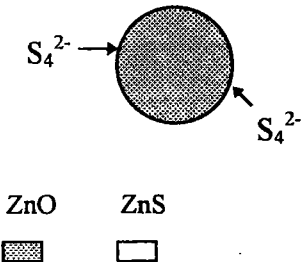


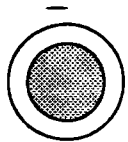
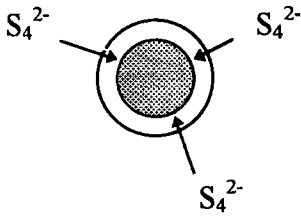
Temps de sulfuration (heures)	Nombre de moles de polysulfures consommés	Nombre de moles de zinc non solubilisé
0	0	0
1	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
2	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$
4	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$12,2 \cdot 10^{-2}$
8	$5,6 \cdot 10^{-2}$	$18,5 \cdot 10^{-2}$
23	$8,2 \cdot 10^{-2}$	$21,5 \cdot 10^{-2}$
72	$10,8 \cdot 10^{-2}$	$21,5 \cdot 10^{-2}$

La teneur en polysulfures décroît de manière significative durant les 8 premières heures de traitement puis plus lentement pour se stabiliser aux alentours de 0,8 M. Si on considère la réaction de sulfuration



où ZnS est insoluble dans l'acétate d'ammonium à 30 %, le bilan du nombre de moles de polysulfures consommés et du nombre de moles de zinc non solubilisés par le traitement de lixiviation sélective devrait permettre d'aboutir à une parfaite corrélation entre ces deux valeurs. Le tableau 1.I.1 et la figure 1.I.3 montrent qu'il n'en est rien. Nous constatons en effet que le nombre de moles de polysulfures consommés est systématiquement inférieur au nombre de moles nécessaire pour la formation du sulfure de zinc correspondant.

Ces résultats indiquent que la réaction de sulfuration n'est pas quantitative et qu'elle met en place des phénomènes conduisant à la passivation des grains de ZnO, empêchant la réaction de sulfuration de se poursuivre et n'entraînant pas par la suite la solubilisation totale de celui-ci lors de l'attaque par l'acétate d'ammonium à 30 %. Ce mécanisme peut-être représenté par le schéma suivant :

 <p>ZnO ZnS  </p>		
<p>Sulfuration de ZnO : Réaction hétérogène liquide - solide.</p>	<p>Formation d'une couche poreuse de ZnS recouvrant le grain d'oxyde</p>	<p>Prolongation de la sulfuration qui nécessite le transfert de l'agent sulfurant au travers de la couche de ZnS</p>

Nous pouvons émettre l'hypothèse d'un régime de sulfuration du solide ZnO en deux étapes : tout d'abord une réaction hétérogène liquide - solide entraînant la formation d'une couche de ZnS à la surface de l'oxyde de zinc, suivi d'une prolongation de sulfuration mais qui nécessite le transfert de l'agent sulfurant au travers de la couche de ZnS.

2) Polysulfures préparées par dismutation du soufre en milieu alcalin

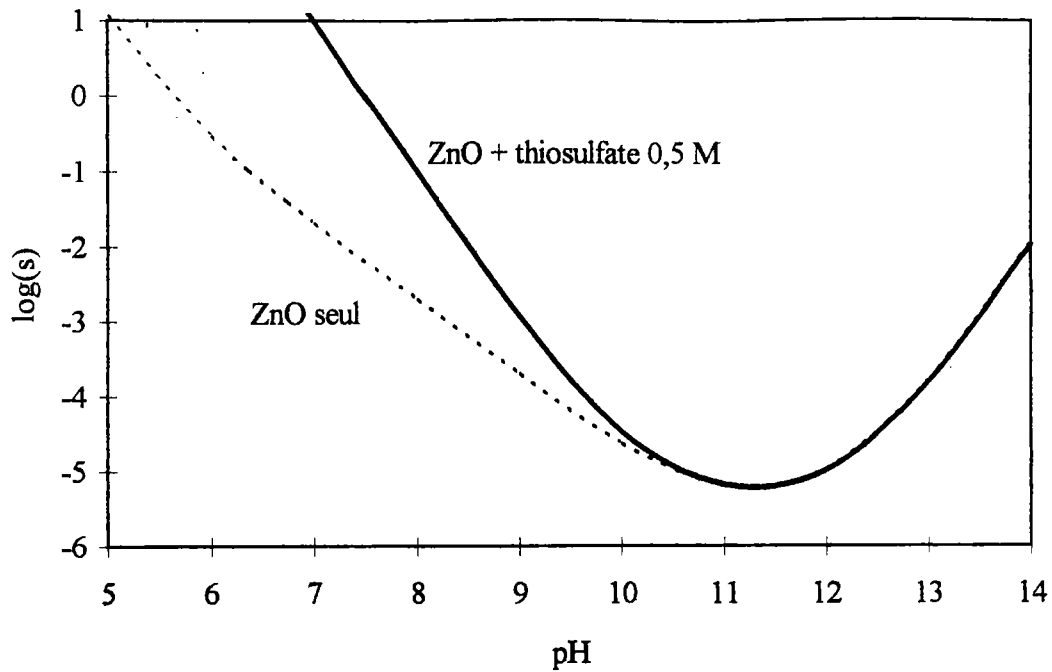
La synthèse de polysulfures par dismutation du soufre en milieu fortement basique entraîne la formation de thiosulfates selon le rapport de 1 thiosulfate pour 2 polysulfures formés. Le thiosulfate est un anion possédant des propriétés complexantes vis à vis du zinc et dont les constantes de dissociation sont respectivement [14] :

$$pK_1 = 2,29 ; pK_{1,2} = 4,59 ; pK_{1,2,3} = ? ; pK_{1,2,3,4} < 0,6$$

La figure 1.I.5 met en évidence la solubilité de ZnO en milieu thiosulfate 0,5 M en fonction du pH.

On constate que les propriétés complexantes du thiosulfate n'entraîne pas une évolution sensible de la solubilité pour les gammes de pH supérieures à 11. Le réactif sulfurant imposant un pH supérieur à 12, nous ne devrions pas observer de modifications importantes dans l'évolution de la sulfuration.

Figure 1.I.5 : Solubilité de ZnO en milieu thiosulfate 0.5 M



L'expérience a été réalisée selon le même mode opératoire que celui utilisé précédemment. 32,88 g de thiosulfate de sodium (PROLABO Normapur) ont été dissous dans la solution initiale de polysulfures. La concentration en polysulfures dans ce mélange est alors de 1,0728 M et de 0,631 M en thiosulfate.

Les figures 1.I.6 et 1.I.7 représentent respectivement l'évolution de la teneur en zinc solubilisable et l'évolution de la concentration en polysulfures au cours de l'inertage. Nous n'observons pas d'évolution significative de la sulfuration en présence de thiosulfate. Au bout de 24 heures d'inertage la quantité de zinc solubilisable s'élève à 12,96 % contre 12,43 % pour le réactif exempt de thiosulfate. Un résultat similaire est constaté pour l'évolution de la concentration en polysulfures. Pour ces mêmes temps, la consommation de polysulfures pour le mélange réactif contenant des thiosulfates est de 26,17 % contre 30 % pour la solution de polysulfures pure (ce pourcentage correspond au rapport du nombre de moles de polysulfures consommés sur le nombre de moles de polysulfures initialement présents dans le mélange). A nouveau, le bilan entre le nombre de moles de polysulfures consommés et le nombre de moles de zinc non solubilisé par l'attaque à l'acétate d'ammonium à 30 % n'est pas conforme à la réaction de sulfuration. La mise en place d'un mécanisme de passivation du grain d'oxyde est là encore envisageable.

Figure 1.I.6 : Quantité de zinc solubilisable dans le résidu de ZnO au cours de l'inertage

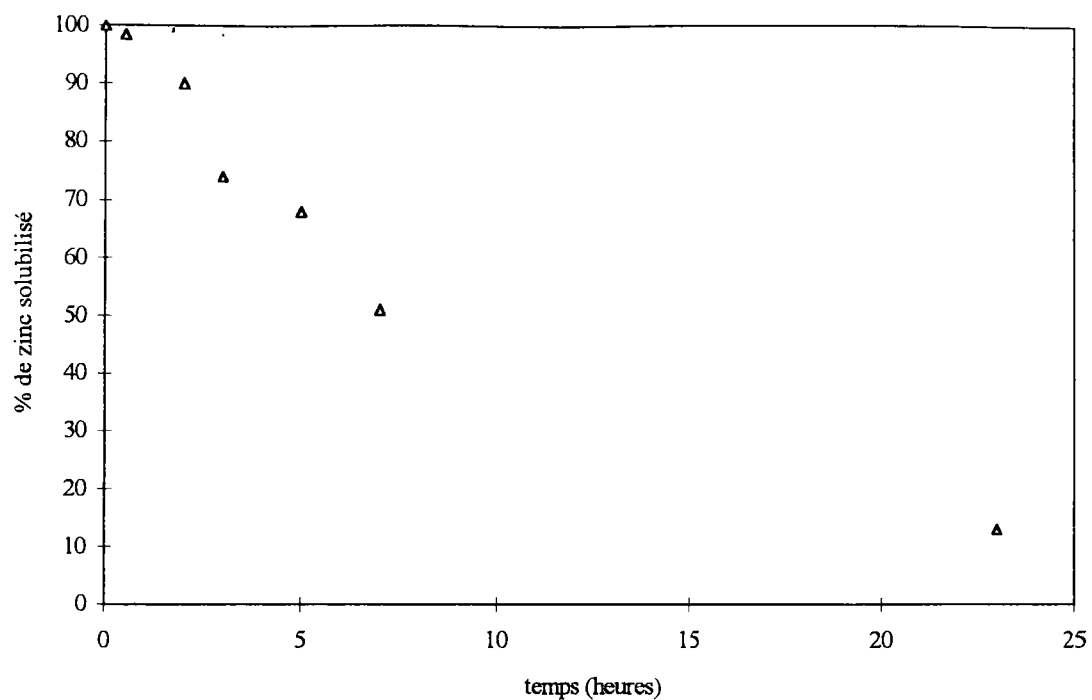
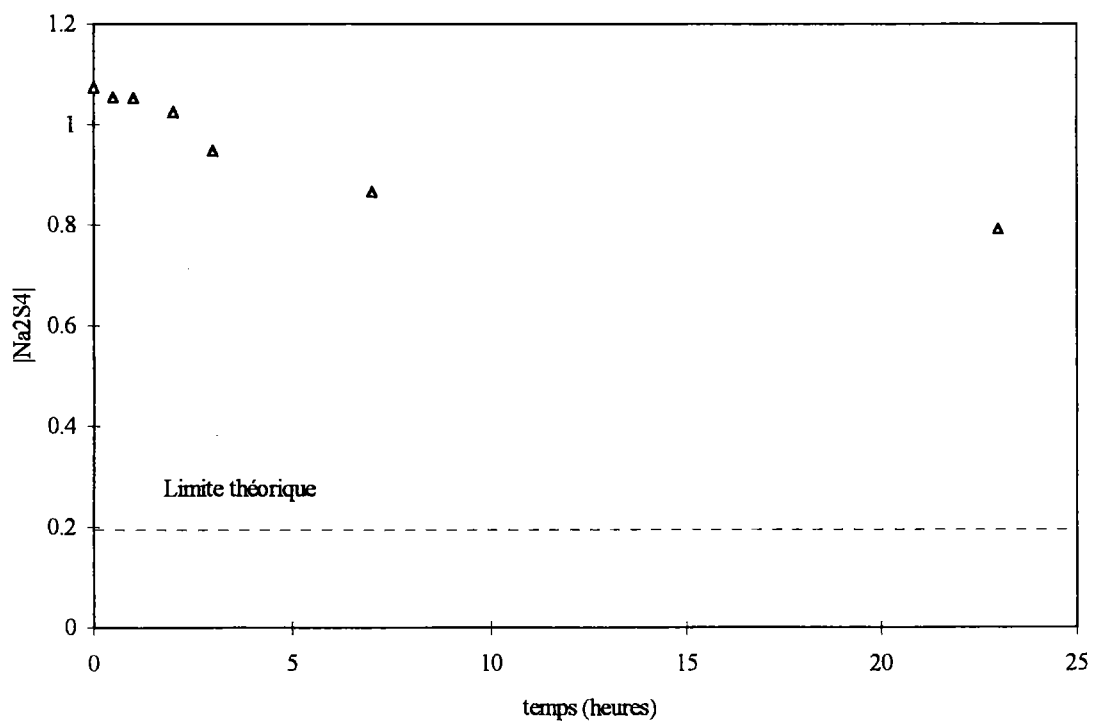


Figure 1.I.7 : Suivi de la teneur en polysulfures en fonction du temps



La présence de thiosulfate n'apparaît pas comme un facteur déterminant dans le processus de sulfuration de l'oxyde de zinc. Compte tenu de ces résultats, l'utilisation de solutions de polysulfures préparées par broyage mécano-chimique ou par dismutation du soufre élémentaire en milieu alcalin ne présente pas d'inconvénient majeur. Toutefois, la seconde méthode de préparation semble être la plus intéressante si l'on se réfère au coût et à la manipulation plus délicate des réactifs de synthèse du produit mécanoformé.

B - Cinétique de sulfuration de $Zn(OH)_2$

1) Mode opératoire

La solution de polysulfures utilisée a été préparée par dismutation du soufre en milieu alcalin. 1 g de $Zn(OH)_2$ préparé par précipitation de chlorure de zinc en milieu soude et soigneusement lavé puis séché à l'étuve à 100 °C durant 1 heure est soumis durant des temps allant de 6 minutes à 9 heures à une agitation magnétique dans 15 ml de polysulfures de concentration 0,82 M correspondant à un excès de 22 % par rapport à la stœchiométrie de la réaction de sulfuration. L'opération est réalisée à température ambiante. Le mélange est centrifugé de manière à séparer le plus rapidement possible le liquide du solide. Le résidu solide est alors soigneusement lavé et séché à l'étuve à une température de 100 °C. La détermination des quantités de zinc solubilisé et de polysulfures consommés est effectuée selon le protocole opératoire vu précédemment.

2) Résultats et discussion

La quantité de zinc solubilisable par l'acétate d'ammonium à 30 % décroît de manière significative durant la première heure de traitement. 90 % du zinc n'est plus mobilisable après ce temps et 3 % seulement est solubilisé après une opération d'inertage de 9 heures contre 50 % dans le cas de ZnO pour ce même temps. La passivation de l'hydroxyde de zinc qui est beaucoup plus rapide que celle de l'oxyde de zinc indique une meilleure réactivité de $Zn(OH)_2$ vis-à-vis de la solution de polysulfures.

Ces résultats apparaissent logiques si nous comparons de manière générale les réactivités respectives des formes oxydes et hydroxydes des différentes espèces données dans la littérature, les oxydes apparaissent toujours beaucoup plus stables que les hydroxydes.

L'évolution de la concentration en polysulfures représentée sur la figure 1.I.9 est conforme à celle que l'on observe pour le suivi du taux de zinc solubilisable par le test à l'acétate d'ammonium à 30 % (figure 1.I.8).

Figure 1.I.8 : Quantité de zinc solubilisable par $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ à 30 % dans le résidu de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ au cours de l'inertage

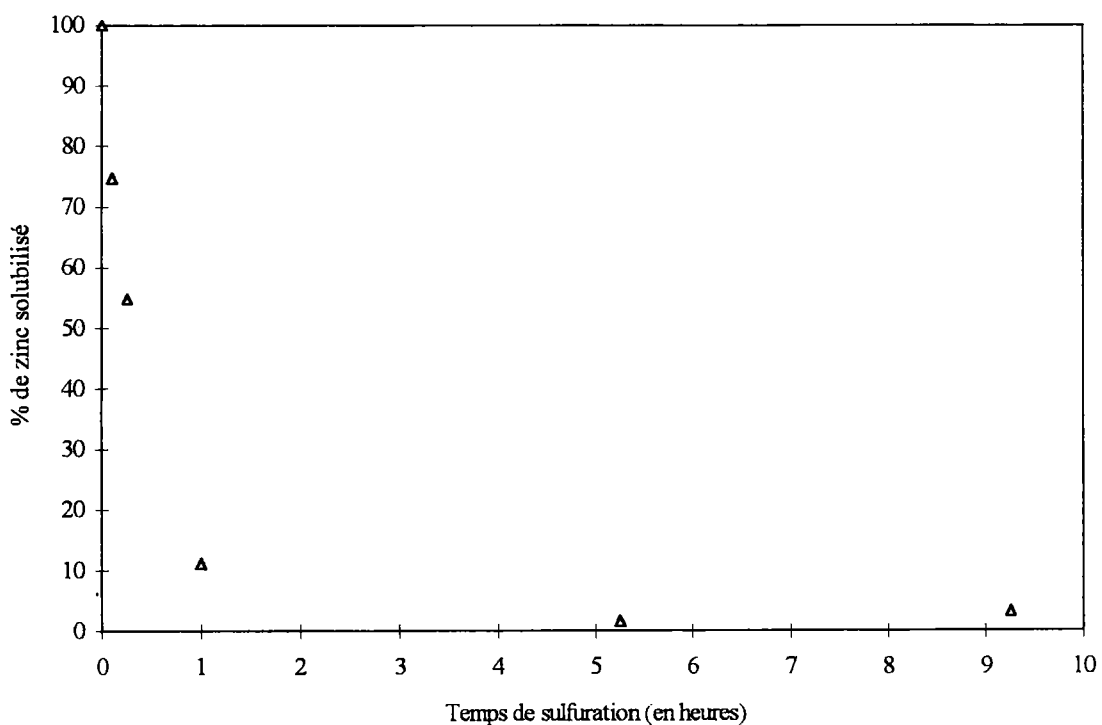


Figure 1.I.9 : Evolution de la concentration en polysulfures au cours de l'inertage

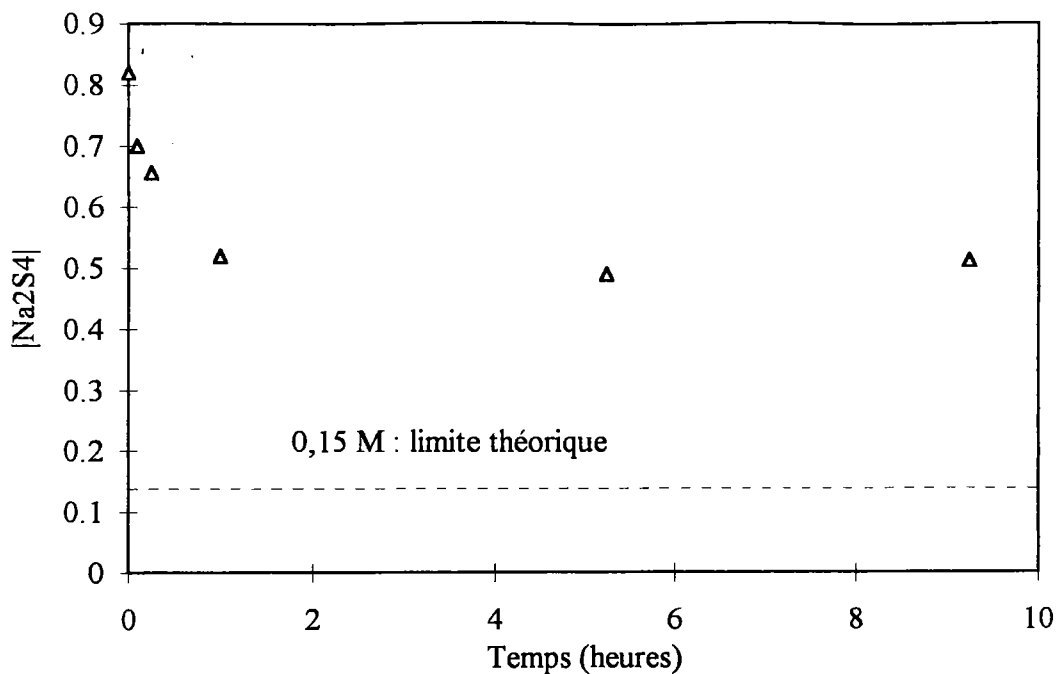
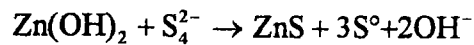


Tableau 1.I.2 : Comparaison entre le nombre de moles de polysulfures consommés et le nombre de moles de zinc non solubilisé par le test à l'acétate d'ammonium à 30 %. Sulfuration de l'hydroxyde de zinc.

Temps de sulfuration	Nombre de moles de polysulfures consommés	Nombre de moles de zinc non solubilisé
0	0	0
6 mn	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$
15 mn	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$
1 h	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$
5 h	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$9,9 \cdot 10^{-3}$
9 h	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$9,9 \cdot 10^{-3}$

Le tableau 1.I.2 et la figure 1.I.9 montrent que le bilan molaire relatif à la consommation des polysulfures et à la quantité de zinc non solubilisé n'est de nouveau pas vérifié. En effet, pour un temps de sulfuration de 5 heures, le dosage argentimétrique de la solution de polysulfures montre que $6,15 \cdot 10^{-3}$ moles du réactif ont été consommées par la réaction



Or, si le bilan molaire de cette réaction était vérifié, la quantité de zinc non soluble dans l'acétate d'ammonium devrait être égal à $6,15 \cdot 10^{-3}$ moles. Le test de dissolution sélective montre que cette valeur est de $9,9 \cdot 10^{-3}$ c'est à dire nettement supérieure à la valeur attendue. Ce bilan est toujours vérifié pour des temps de traitement supérieurs à 15 mn.

Nous pouvons envisager de manière analogue à l'étude du composé de référence ZnO, la formation d'une couche de sulfure de zinc sur Zn(OH)_2 entraînant la passivation du grain d'hydroxyde.

Il peut-être intéressant de comparer le taux de ZnS formé par rapport au taux de zinc total pour ZnO et Zn(OH)_2 . Nous choisissons de calculer le rapport Nombre de moles de ZnS formé sur le Nombre de moles de ZnO initial : $n\text{ZnS} / n\text{ZnO}$ puis $n\text{ZnS} / n\text{Zn(OH)}_2$ avec $n\text{ZnS}$ le nombre de moles de ZnS formé défini à partir de la quantité de polysulfures consommés.

Tableau 1.I.3 : Tableau comparatif des rapports $n\text{ZnS} / n\text{ZnO}$ et $n\text{ZnS} / n\text{Zn(OH)}_2$

temps de sulfuration	0			1 h	2 h	4 h	8 h
$n\text{ZnS} / n\text{ZnO}$	0			0,077	0,13	0,142	0,228
temps de sulfuration	0	6 mn	15 mn	1 h		5 h	9 h
$n\text{ZnS} / n\text{Zn(OH)}_2$	0	0,37	0,43	0,60		0,61	0,61

Ces résultats indiquent la meilleure réactivité de l'hydroxyde vis-à-vis des solutions de polysulfures. 37 % du zinc total est sulfuré en 6 minutes. Ce pourcentage augmente au bout de 1 heure jusqu'à 60 % après quoi, le rapport $n\text{ZnS}/n\text{Zn(OH)}_2$ n'évolue plus.

Pour ZnO, après 1 heure, seulement 7,7 % du zinc total est sous forme de ZnS et il faut attendre 8 heures pour que cette valeur atteigne 23 %. A ce stade, ce taux n'évolue que très lentement pour se stabiliser à 33 % après 24 heures de traitement.

On constate que le taux de sulfure formé, nécessaire pour recouvrir partiellement le grain, est supérieur pour l'hydroxyde de zinc. Près de 60 % du zinc total est sulfuré pour parvenir à ce stade alors qu'il n'est que de 33 % pour ZnO.

Il est vraisemblable que ces résultats soient liés à la surface respective de chaque grain. Nous pouvons émettre que la taille des grains de Zn(OH)_2 est plus faible que celle de ZnO, ce qui a pour conséquence d'augmenter la surface active de l'hydroxyde par rapport à l'oxyde. D'autres hypothèses liées à la porosité des grains d'(hydr)oxydes et à celle de la couche de ZnS formé ou encore au type même d'interaction entre le sulfure et l'(hydr)oxyde qui conduit à la passivation du grain peuvent être formulées. Il n'est toutefois pas possible au stade actuel de ce développement d'y apporter des réponses concrètes.

C) Discussion

Nous n'avons pas constaté de différence importante de réactivité entre les solutions de polysulfures préparées par dismutation du soufre en milieu alcalin et celles synthétisées par broyage mécano-chimique de soufre élémentaire et de sulfure de sodium. Les suivis de l'avancement réactionnel de la sulfuration de ZnO par ces deux réactifs ne présentent pas, en effet, de différences notables. Compte tenu du coût et des contraintes liées à la manipulation des réactifs nécessaires à la préparation par voie mécano-chimique des polysulfures, il semble judicieux de les synthétiser par dismutation de S° en milieu fortement alcalin.

Nous avons montré que la réactivité de l'hydroxyde de zinc vis-à-vis des solutions de polysulfures est nettement plus importante que celle de ZnO. Pour l'inertage de ZnO, 24 heures de traitement sont nécessaires pour abaisser la fraction de zinc solubilisable dans l'acétate d'ammonium à 12 % alors que dans le cas de Zn(OH)₂, après 5 heures de traitement, seulement 3 % du zinc y reste solubilisable. Dans tous les cas de figure, que ce soit pour l'oxyde ou pour l'hydroxyde et quel que soit le temps de traitement, nous n'avons jamais observé la stabilisation totale du résidu de sulfuration.

Le bilan des espèces consommées indique que la sulfuration des formes oxyde et hydroxyde de zinc n'est pas quantitative. Nous observons en effet un déficit systématique de la quantité de polysulfures consommés au regard du nombre de moles de zinc non solubilisé par le réactif de dissolution sélective. Ces résultats mettent en évidence la mise en place d'un mécanisme de passivation de l'(hydr)oxyde de zinc lors de la sulfuration. Il apparaît vraisemblable que le sulfure de zinc qui se forme à la surface de l'oxyde y reste fixé et finisse par recouvrir celui-ci, bloquant fortement la réaction de sulfuration.

Ces mécanismes permettent toutefois la stabilisation quasi totale du zinc en milieu acétate d'ammonium à 30 %. La faible solubilité du composé, dans ce milieu fortement concentré en espèces alliant effets de complexation et de pH et pour une température de 100 °C, met en évidence la performance du traitement qui conduit à une diminution de plus de 90 % du zinc mobilisable.

IV - Etude électrocinétique des interactions sulfure de zinc - (hydr)oxyde de zinc.

A) Introduction

L'étude de la sulfuration des (hydr)oxydes de zinc par les solutions de polysulfures fait état de la formation d'une couche passivante de ZnS sur le grain d'(hydr)oxyde impliquant l'existence d'une liaison sulfure-(hydr)oxyde. Cette liaison suppose l'apparition de phénomènes d'adsorption du sulfure de zinc formé à l'interface liquide-oxyde. Ces phénomènes sont complexes et mal élucidés et les données bibliographiques relatives à ce type d'interaction sont peu nombreuses.

■ E.Haquard [23] a étudié l'affinité de la pyrite (FeS_2) et de l'arsénopyrite (FeAsS) avec l'hydroxyde de nickel. Elle constate que Ni(OH)_2 recouvre par suite de mécanismes d'adsorption complexes les grains de sulfures et qu'il existe des interactions fortes sulfure- Ni(OH)_2 . Les analyses de surface révèlent toutefois que la couche superficielle d'hydroxyde de nickel adsorbé n'est pas homogène. En effet, l'existence de sites d'adsorption privilégiés à la surface des sulfures provoque, selon elle, une croissance en îlot de l'hydroxyde de nickel sur FeS_2 et FeAsS .

■ Sénior et Trahar [23] envisagent eux aussi l'adsorption d'hydroxydes métalliques M(OH)_2 à la surface de grains de sulfure. Ils pensent que le plomb s'adsorbe sous forme d'hydroxyde Pb(OH)_2 à la surface de la chalcopyrite (CuFeS) et envisagent un phénomène analogue pour Zn(OH)_2 .

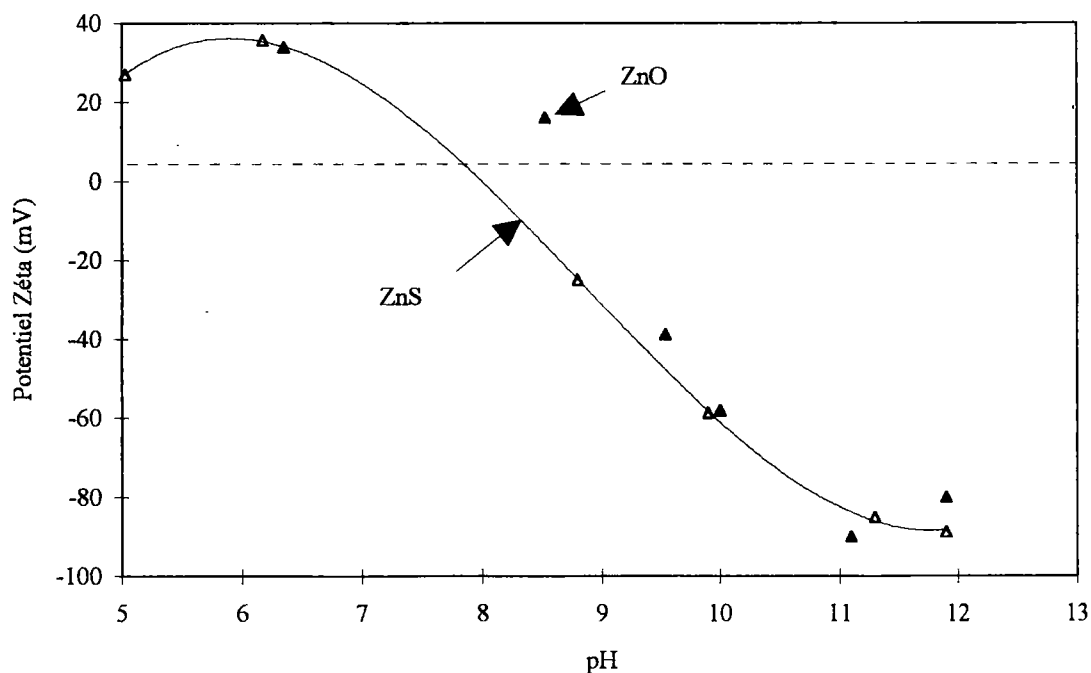
Différentes techniques de surface permettent de vérifier si la formation d'une couche de sulfure à la surface d'un grain d'(hydroxyde) est possible. L'une de ces méthodes consiste à étudier la charge de surface des solides en présence afin de déceler si une fixation de type électrostatique est réalisable. Cette technique passe par la mesure de la mobilité électrophorétique qui permet de définir la valeur du potentiel Zêta ζ . Le principe de cette méthode est décrit de manière plus approfondie dans les travaux de E.Haquard [23]. Nous avons vu dans la partie bibliographique sur les phénomènes d'adsorption que ceux-ci peuvent être régis par différentes

natures de liaisons. L'existence d'une différence de polarisation entre deux surfaces en présence peut conduire à la mise en place d'une liaison de type électrostatique que l'on définit comme un complexe de sphère externe. Dans certains cas, on peut envisager que les entités soient attirées l'une vers l'autre du fait de leur différence de charge, mais que le type de liaison qui se forme par la suite évolue vers une liaison de type covalent appelé complexe de sphère interne et donc beaucoup plus stable que la précédente. Dans cette étude, effectuée au Laboratoire de Chimie Physique pour l'Environnement de NANCY nous proposons de déterminer la charge de surface du sulfure de zinc et de l'oxyde de zinc afin de vérifier si la formation de la couche de ZnS à la surface de l'(hydr)oxyde découle d'un mécanisme de formation par interaction de type complexe à sphère externe.

B) Comparaison des courbes de potentiel Zêta - pH des sulfures et des hydroxydes de zinc isolés.

Le sulfure de zinc et l'oxyde de zinc utilisés pour cette étude sont des produits commerciaux : ZnS Fluka AG, > 98 % et ZnO Merck pour analyse. Les courbes potentiel - zêta représentées sur la figure 1.I.10 montrent que la charge de surface des oxydes et sulfures considérés est intimement liée au pH de la solution.

Figure 1.I.10 : Evolution du potentiel électrophorétique expérimental en fonction du pH.



On constate que le domaine de pH, pour lequel la charge de l'oxyde est opposée à celle du sulfure, est étroit et qu'il est compris entre 8 et 9. L'opposition de charge entre l'adsorbat et l'adsorbant est un facteur déterminant qui favorise le processus d'adsorption. Dans la gamme de pH auquel les opérations de sulfuration sont réalisées (pH 11,5-12,5), les charges de surface des deux composés sont négatives.

L'adsorption spécifique de ZnS sur ZnO par interaction dipôle-dipôle n'est pas vérifiée pour le pH du mélange réactionnel polysulfures-ZnO.

C) Etude sur des composés synthétisés au laboratoire

Des mesures de potentiels zêta sont réalisées sur du ZnS fraîchement précipité par ajout de polysulfures dans une solution de chlorure de zinc. La mesure est réalisée sur la suspension non filtrée. Nous pouvons envisager que le ZnS ainsi formé a des caractéristiques proches de celui formé à la surface de l'oxyde de zinc lors des opérations d'inertage. Cette valeur est confrontée à celle obtenue sur du Zn(OH)₂ et sur du ZnO pour un pH de 10,5.

Tableau 1.I.4 : Comparaison des potentiels zêta de quelques composés du zinc.

	Potentiel Zêta (mV)
Zn(OH) ₂	-28,8
ZnO	-80
ZnS fraîchement précipité	-48,7

Les mesures des potentiels zêta indiquent que les charges de surface des différents composés sont toutes négatives pour un pH de 10,5. Ces résultats indiquent que l'adsorption du sulfure de zinc sur l'(hydr)oxyde de zinc ne fait pas intervenir des mécanismes de fixation de type électrostatique pour ce pH.

D) Discussion

L'étude développée précédemment montre que les liaisons sulfure-(hydr)oxyde qui nous intéressent ne semble pas régies par des interactions de type électrostatique (complexe de sphère externe).

Ce résultat est conforté par les travaux réalisés sur le solide résultant de la sulfuration. L'attaque à l'acétate d'ammonium à 30 %, réalisée pour des conditions rigoureuses de température et d'agitation ne permet pas de briser les liaisons engagées entre le sulfure et l'(hydr)oxyde. Le zinc présent sous forme d'(hydr)oxyde n'est pas solubilisé ce qui indique la stabilité de la couche de ZnS formée. Or, si on se réfère à la stabilité des liaisons de type électrostatique définies dans l'approche bibliographique, il apparaît que dans des milieux réactifs très concentrés et pour des pH variables et des conditions de milieux rigoureuses (température, agitation), les équilibres mis en jeu dans ce type de liaison sont fortement déplacés. Une liaison uniquement de type électrostatique ne doit pas permettre l'obtention de ces résultats.

Dans le cas de grains de sulfures et d'oxydes dispersés en solution, une interaction de type électrostatique peut permettre l'attraction des différents solides qui, une fois liés l'un à l'autre, peuvent développer une liaison de type covalent (complexe de sphère interne). Dans notre cas, la formation de ZnS se fait directement à la surface de l'oxyde et il n'est donc pas nécessaire que les surfaces des solides possèdent des charges opposées.

La proximité des deux composés doit favoriser l'établissement de la liaison et de ce fait la croissance du sulfure à la surface de l'oxyde. D'autre part, la stabilité de la couche de ZnS sur la surface d'oxyde lors des attaques à chaud par l'acétate d'ammonium à 30 % impose des liaisons fortes entre le sulfure et l'oxyde.

Il semble dès lors que l'hypothèse la plus probable est la mise en place d'une interaction de type complexe à sphère interne engageant des liaisons covalentes entre le sulfure et l'oxyde.

PARTIE II

SULFURATION DE $N_i(OH)_2$

Le travail développé précédemment sur la sulfuration des (hydr)oxydes de zinc montre que pour des conditions opératoires parfaitement définies, ce traitement conduit à la formation de sulfure de zinc très insoluble. Dans le cas de $Zn(OH)_2$, l'opération d'inertage permet d'abaisser la fraction de zinc solubilisable par l'acétate d'ammonium à moins de 3 % pour 9 heures de traitement (cette valeur est calculée selon une relation définie auparavant).

Les gâteaux d'hydroxydes peuvent renfermer d'autres espèces métalliques, majoritairement présentes sous forme d'hydroxydes, dont la réactivité vis-à-vis des solutions de polysulfures doit être prise en compte.

L'objectif de ce travail est de mettre en évidence l'influence des solutions de polysulfures sur ces autres hydroxydes métalliques. Nous nous intéresserons plus particulièrement au cas du nickel, souvent représenté dans les gâteaux résultant du traitement d'effluents de traitement de surface notamment l'électrodéposition de Nickel - Zinc, qui se place dans la même catégorie que les composés du chrome hexavalent qui sont cancérogènes pour l'homme (groupe I) [15].

Des premiers essais ont montré que la technique de dissolution sélective à l'acétate d'ammonium à 30 % [13] qui permet de suivre l'évolution de la réaction de sulfuration pour l'étude du zinc n'est pas applicable dans le cas du nickel. En effet, ces attaques ne sont pas sélectives des formes (hydr)oxydes et provoquent la mise en solution de quantités importantes de sulfure de nickel. Nous nous sommes donc orientés vers une nouvelle voie.

Les composés $Ni(OH)_2$ et NiS présentent la caractéristique intéressante d'être parfaitement cristallisés. Nous choisissons de mettre à profit ces propriétés pour réaliser le suivi de la sulfuration.

Le principe de la méthode est de suivre l'évolution de la concentration massique en $Ni(OH)_2$ dans le résidu de sulfuration par diffraction des rayons X. Cette méthode originale s'appuie sur des travaux similaires permettant le suivi d'une réaction chimique [16] ou le dosage du quartz [17] par diffractométrie des rayons X qui ont conclu à des résultats très satisfaisants.

Nous nous attacherons, dans un premier temps, à l'analyse des clichés de diffraction X des composés du nickel qui doit permettre de différencier les raies propres à chacun d'eux. Par la suite, nous vérifierons qu'il existe une relation directe entre l'intensité des raies de diffraction et la concentration du composé cristallisé au sein de l'échantillon exposé. Enfin, nous transposerons ces travaux à l'étude du suivi de la sulfuration de $Ni(OH)_2$.

I - Etude de la diffraction des composés du nickel

Les analyses cristallographiques des composés du nickel ont été réalisées par méthode des poudres sur un diffractomètre INEL à détecteur courbe CPS 120 utilisant la raie $K\alpha_1$ du cobalt ($\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$). L'acquisition et le traitement des diffractogrammes est réalisé à l'aide du logiciel WININEL.

A) Etude du composé Ni(OH)_2

1) Préparation de l'hydroxyde de nickel

Une solution de nickel a été préparée par dissolution, dans de l'eau permutée, de chlorure de nickel hexahydraté $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (Produit Prolabo RP). L'hydroxyde de nickel est alors précipité par ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (Produit Prolabo RP). Ce réactif est choisi à défaut de la chaux plus communément utilisée dans l'industrie du traitement de déchet dans le but de synthétiser de l'hydroxyde de nickel non pollué par un excès de chaux et du carbonate de calcium. La quantitativité de la réaction de précipitation est suivie par pHmétrie. Le mélange est alors filtré sur büchner et le substrat soigneusement lavé à l'eau permutée avant d'être séché à l'étuve pendant 2 heures. L'hydroxyde obtenu est broyé durant 10 minutes sur broyeur planétaire (Pulverisette 7 FRITSCH) pour diminuer la taille des grains et homogénéiser.

2) Etude cristallographique

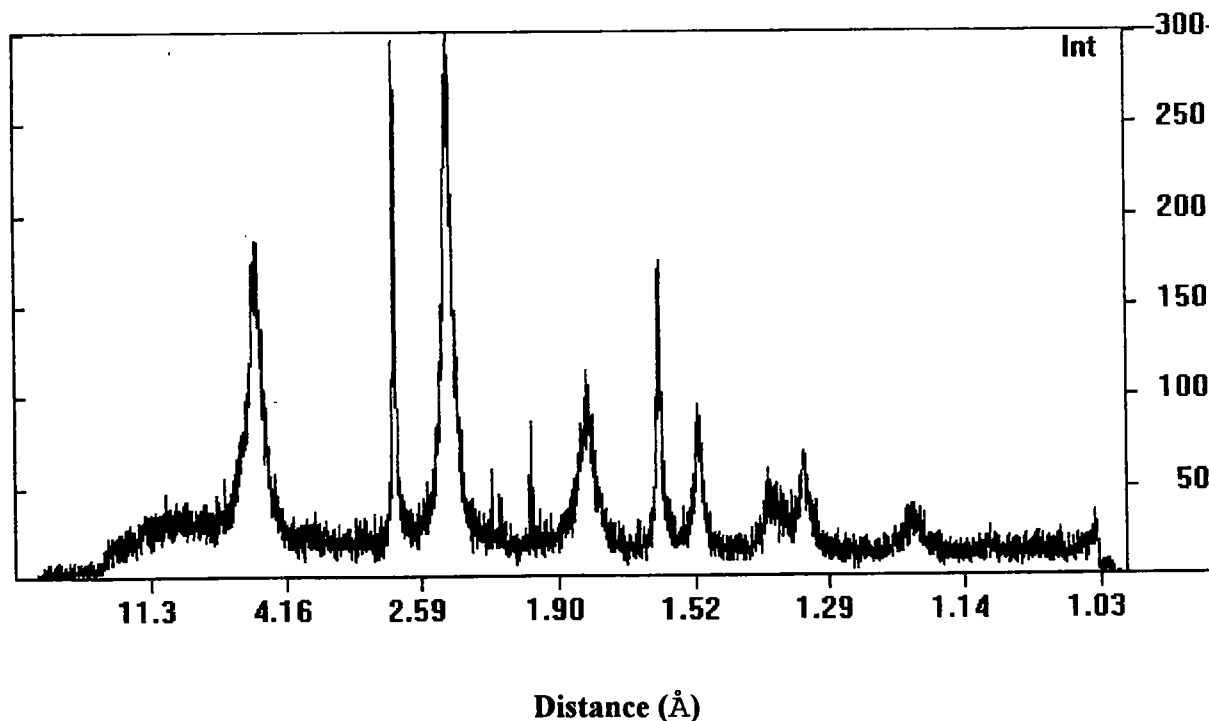
Un cliché de diffraction X de l'hydroxyde de nickel préparé selon le mode opératoire décrit précédemment est représenté sur la figure 1.II.1. Le tableau 1.II.2 montre la parfaite concordance entre les valeurs des distances réticulaires obtenues expérimentalement et celles données dans la littérature.

L'étude cristallographique de Ni(OH)₂ au cours de son vieillissement n'a pas conclu à l'évolution de ce composé vers une autre forme minéralogique. Ce produit apparaît donc stable au cours du temps.

Tableau 1.II.1 : Valeurs des distances réticulaires des raies de Ni(OH)₂

Données bibliographiques [18]		Données expérimentales	
I/I°	d _{hkl}	I/I°	d _{hkl}
100	4,618	14,29	4,618
50	2,710	100	2,709
100	2,330	52,77	2,330
40	1,760	2,474	1,765
30	1,566	94,8	1,566
20	1,484	17	1,484
10	1,340	0,789	1,340
10	1,300	4,333	1,300

Figure 1.II.1 : Spectre de diffraction de Ni(OH)₂

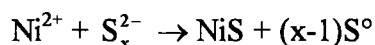


B) Etude du composé NiS

De manière à se placer dans les mêmes conditions que celles qui seront utilisées plus tard pour le traitement de Ni(OH)₂ par une solution de polysulfures, nous envisageons d'utiliser comme agent précipitant un polysulfure alcalin au lieu d'un sulfure.

1) Préparation du sulfure de nickel

Des volumes connus de la solution de polysulfures sont introduits dans la solution de chlorure de nickel déjà utilisée pour la synthèse de Ni(OH)₂. La réaction attendue est la suivante :



Le précipité est récupéré après plusieurs étapes de centrifugation suivies de lavage à l'eau permutée. En effet, la faible taille des particules de sulfure de nickel colloïdales ne permet pas la mise en oeuvre d'une filtration classique. Afin d'éliminer le soufre colloïdal issu de la réaction de précipitation, nous effectuons un lavage du produit au DMSO, solvant organique dans lequel le soufre élémentaire est soluble. En effet, les nombreuses raies de diffraction de cet élément susceptibles d'apparaître lors de l'étude pourraient interférer avec les raies propres au composé du nickel et rendre inexploitable le dépouillement des clichés de RX. Le composé ainsi lavé a été séché durant 2 heures dans une étuve portée à la température de 80 °C.

2) Etude cristallographique

Compte tenu de nos conditions de précipitation, le sulfure de nickel pourrait être un mélange des 3 variétés allotropiques α , β , γ [19]. Le sulfure α ayant l'aspect d'une masse noire spongieuse a pour caractéristique d'être amorphe. Les 2 autres formes β et γ sont quant à elles parfaitement cristallisées.

La figure 1.II.2 représente le diffractogramme du précipité préparé au laboratoire selon le protocole opératoire décrit précédemment. Il faut remarquer que les raies obtenues dont les 3 principales sont situées respectivement à 1,97 Å, 1,71 Å et 2,96 Å sont en parfait accord avec

les données bibliographiques relatives du composé β NiS [18] de structure hexagonale comme le montre le tableau 1.II.2.

Figure 1.II.2 : Cliché de diffraction X d'une poudre de sulfure de nickel fraîchement préparée

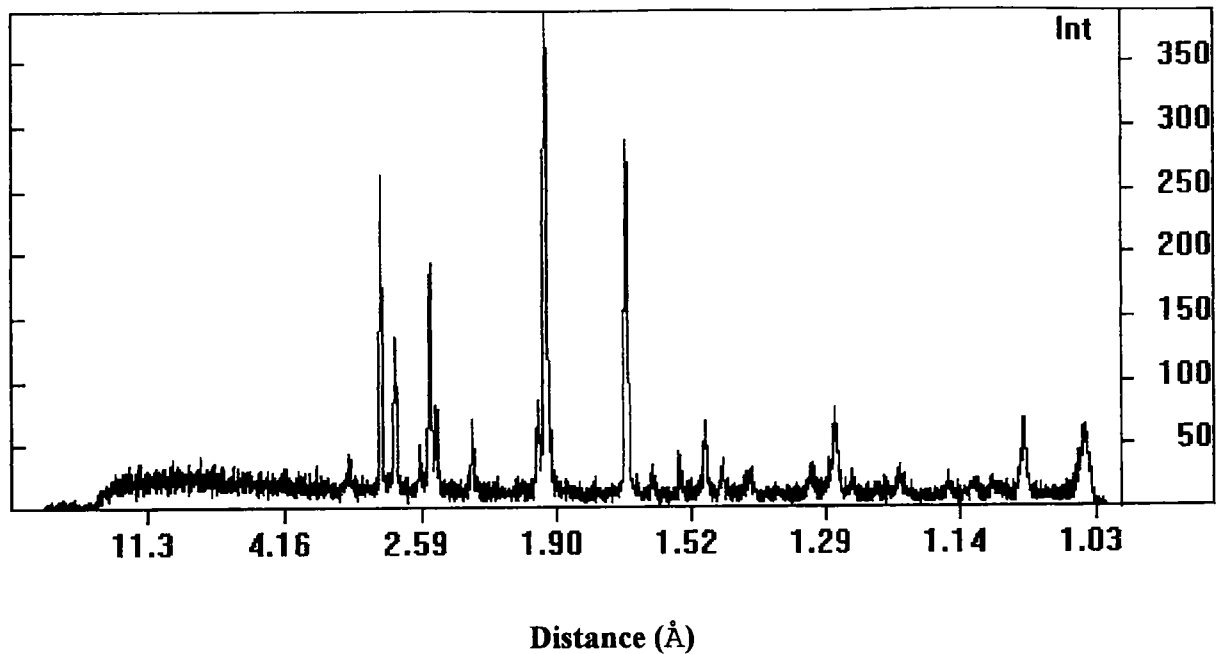


Tableau 1.II.2 : Valeurs des distances réticulaires des raies de NiS β

Données bibliographiques [18]		Données expérimentales	
I/I°	d_{hkl}	I/I°	d_{hkl}
100	1,97	100	1,97
80	1,71	83	1,71
80	2,96	49	2,96
70	2,58	37	2,58
60	1,29	13	1,29
50	1,05	17	1,484
50	1,03
30	1,52	19	1,52

Les raies caractéristiques de la millérite (γ NiS) ne sont pas présentes. L'étude de ce diffractogramme permet d'avancer que le sulfure de nickel préparé contient la variété β . La présence éventuelle de la variété α ne peut toutefois pas être écartée compte tenu de sa non cristallisation.

En plus des raies de la phase β NiS, ce cliché fait apparaître l'existence des raies du composé NiS₂ (Vaesite) dont le tableau 1.II.3 compare les valeurs des distances interréticulaires données dans la littérature et celles obtenues par l'expérience. Ce disulfure NiS₂ se formerait également en petite quantité au cours de la précipitation du sulfure NiS au contact de l'air [19].

Tableau 1.II.3 : Valeurs des distances réticulaires des raies de NiS₂

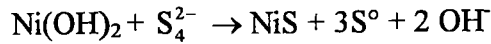
Données expérimentales		Données bibliographiques [18]
d_{hkl}	I	d_{hkl}
2,83	27,113	2,83
1,71	83,83(*)	1,71
1,09	11,902	1,09
2	15,454	2
2,53	16,933	2,54
2,31	7,545	2,32
1,04	4,731	1
1,57	5,210	1,57

(*) raie commune à NiS

Compte tenu des intensités observées, ce disulfure est minoritaire au sein du précipité. Cette formation en petite quantité au cours de la précipitation du sulfure NiS au contact de l'air est confirmée par les données formulées dans le Traité de chimie minérale sous la direction de Pascal [19].

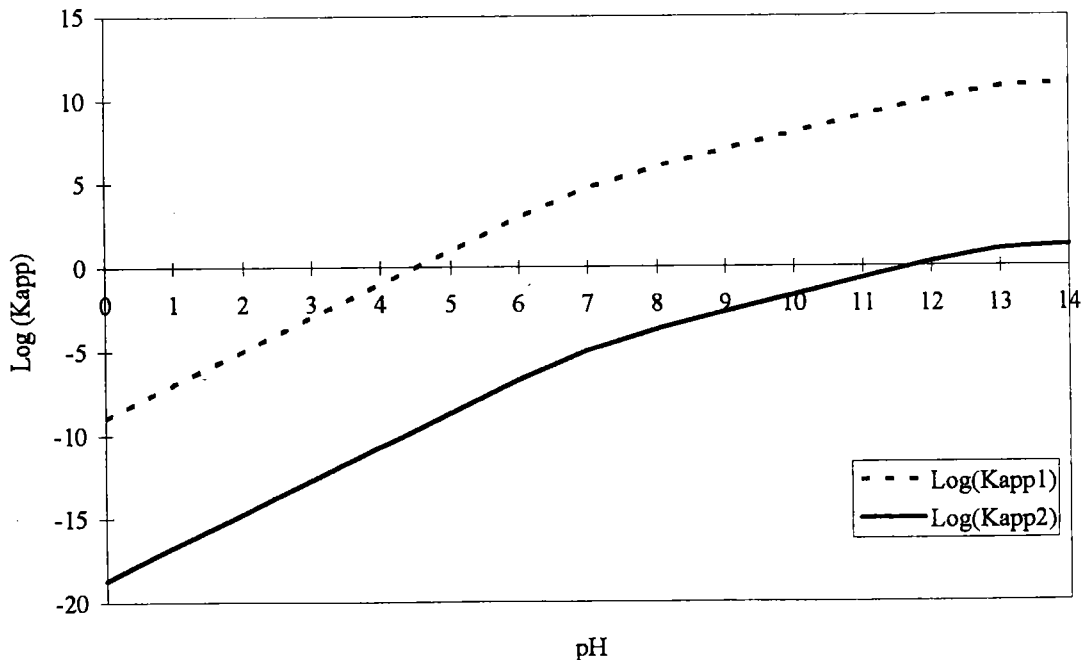
II - Sulfuration de l'hydroxyde de nickel

Si on envisage la sulfuration de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ par une solution de polysulfures comme une réaction similaire à la réaction de sulfuration de l'hydroxyde de zinc, on peut écrire :

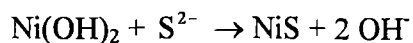


Le calcul de la constante de cette réaction n'est pas immédiat au regard des divers valeurs des constantes de solubilité des espèces considérées. Citons le pKs de l'hydroxyde de zinc qui varie selon le vieillissement du précipité de 14,7 à 17,2 [20] et celui du sulfure de nickel qui est, pour sa part, directement lié à la variété allotropique à laquelle il appartient : $\text{NiS}\alpha$ 18,5 ; $\text{NiS}\beta$ 24 et $\text{NiS}\gamma$ 25,7 [20]. De manière à prendre en compte tous ces facteurs, nous choisissons de définir un domaine de valeur du Kapp de cette réaction. Les limites de ce domaine sont calculées pour le cas le plus favorable à la faisabilité de la réaction et pour le cas le plus défavorable.

Figure 1.II.3 : Constante apparente de la réaction de sulfuration de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ pour différentes valeurs de Ks : $\text{Ks}(\text{NiS}) = 10^{-25,7}$ et $\text{Ks}(\text{Ni}(\text{OH})_2) = 10^{-14,7}$ (Kapp1) - $\text{Ks}(\text{NiS}) = 10^{-18,5}$ et $\text{Ks}(\text{Ni}(\text{OH})_2) = 10^{-17,2}$ (Kapp2)



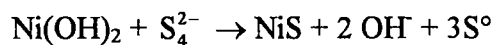
Afin de faciliter les calculs, la relation permettant de définir le Kapp est défini par la réaction :



Le pH du mélange réactionnel pour un excès de polysulfures étant proche de 12, le diagramme de la figure 1.II.3 permet d'envisager la faisabilité de la réaction de sulfuration de Ni(OH)₂. Le protocole qui suit va permettre de vérifier cette hypothèse.

1) Mode opératoire

500 mg de Ni(OH)₂ sont mélangés à 20 ml de polysulfures à 0,364 M correspondant à un excès de 35 % par rapport à la stoechiométrie de la réaction de sulfuration



Le mélange réactionnel est homogénéisé par l'action d'un agitateur magnétique pour un temps de traitement de 4 heures. Après sulfuration, le solide est séparé de la solution sulfurante par centrifugation et lavé plusieurs fois à l'eau permutée. Le soufre colloïdal résultant de la réaction de sulfuration est éliminé par l'action du DMSO. Le résidu solide est analysé par diffraction des rayons X selon un protocole similaire aux études précédentes.

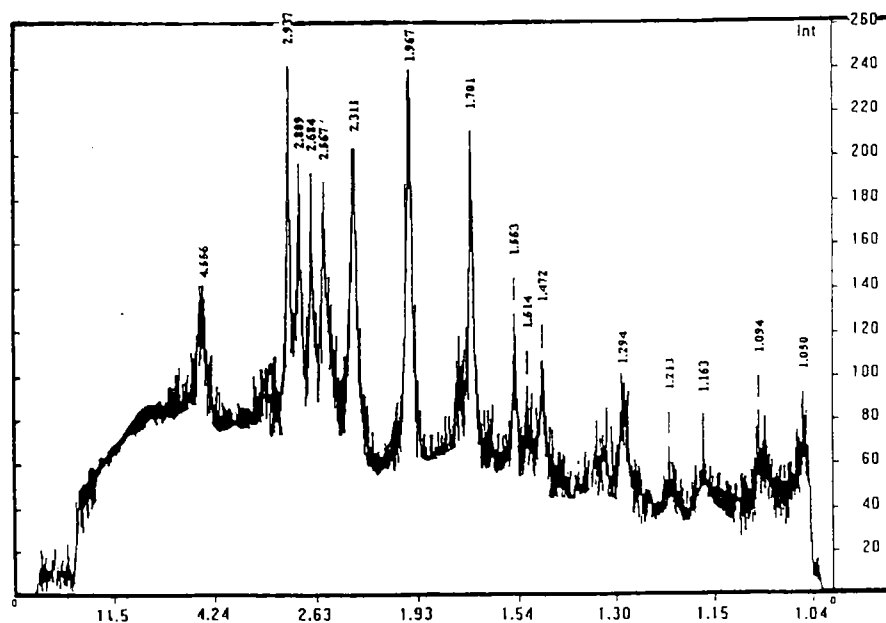
2) Etude cristallographique

Le dépouillement du cliché de diffraction X représenté sur la figure 1.II.4 permet d'isoler différentes raies dont les distances réticulaires coïncident avec celles des composés Ni(OH)₂, β NiS et NiS₂. Le tableau 1.II.4 compare les valeurs bibliographiques et expérimentales.

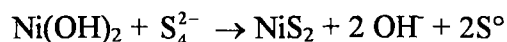
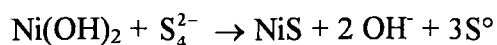
Tableau 1.II.4 : Valeurs des distances réticulaires des raies de diffraction du résidu de sulfuration.

Ni(OH) ₂		β NiS		NiS ₂	
d _{hkl} biblio.[18]	d _{hkl} exp.	d _{hkl} biblio.[18]	d _{hkl} exp.	d _{hkl} biblio.[18]	d _{hkl} exp.
2,33	2,31	1,97	1.967	2,83	2,81
4,618	4,556	2,96	2,93	1,71	1,70
2,71	2,68	1,71	1,70	1,09	1,09
1,76	...	2,58	2,56	2	...
1,566	1,55	1,29	1,29	2,54	...
1,484	1,472	1,05	1,05	2,32	...

Figure 1.II.4 : Diffractogramme du résidu de traitement de Ni(OH)₂ par les polysulfures



Ce travail confirme la sulfuration de l'hydroxyde de nickel par la solution de polysulfure et fait apparaître la mise en place de 2 réactions de sulfuration conduisant à la formation des composés NiS et NiS₂.



L'étude précédente a indiqué que le sulfure de nickel NiS formé par précipitation pourrait être un mélange des formes allotropiques α et β . Le NiS issu de l'opération de sulfuration de l'hydroxyde est vraisemblablement proche de celui obtenu par précipitation. Certaines de ces formes étant amorphe (α NiS), le suivi de la sulfuration de Ni(OH)₂ ne pourra pas s'effectuer par analyse cristallographique de l'intensité des raies de diffraction de ses pics. On peut en effet difficilement envisager que la variété β NiS soit représentative de la totalité des formes sulfurées du nickel.

III - Approche d'une méthode permettant le suivi l'évolution de la réaction de sulfuration de l'hydroxyde de nickel

La formation de sulfure de nickel, lors du traitement d'un échantillon d'hydroxyde de nickel par une solution de polysulfures, a été démontrée dans l'étude précédente. Nous nous proposons de manière tout à fait logique de définir, dans cette partie, la cinétique de sulfuration de cette réaction. Le travail réalisé auparavant sur le sulfure de nickel a montré que ce composé est mal adapté à un suivi pseudo-quantitatif par diffraction X. C'est pourquoi l'évolution de la sulfuration sera réalisée par suivi de la teneur en Ni(OH)_2 dans le résidu de traitement. Avant d'effectuer ce travail, il convient de vérifier que l'appareil de diffraction X que nous utilisons permet de réaliser des études quantitatives. Nous avons effectué une première expérience sur des poudres de NaCl parfaitement cristallisés dispersés dans de la farine, matrice possédant l'avantage d'être totalement amorphe.

A - Influence de la concentration en produit cristallisé sur la hauteur des pics de diffraction. Etude préalable sur une poudre de chlorure de sodium

1) Préparation des échantillons de NaCl

Des masses connues de NaCl cristallisé (Produit Prolabo RP) ont été dissoutes dans une matrice de farine de manière à obtenir des échantillons de masse totale de 1 gramme. 8 échantillons ont ainsi été préparés. Les pourcentages massiques en chlorure de sodium des échantillons synthétiques sont compris entre 1 % et 80 %. Des premiers essais ont montré que la taille importante des grains de NaCl rendait difficile l'obtention de poudres parfaitement homogènes et pouvait entraîner des problèmes de reproductibilité des intensités des raies de diffraction. Pour remédier à ce problème, les mélanges ont été broyés durant 10 minutes sur broyeur planétaire. Les poudres obtenues sont alors mélangées manuellement à l'aide d'une spatule durant 15 minutes de façon à parfaire l'homogénéisation.

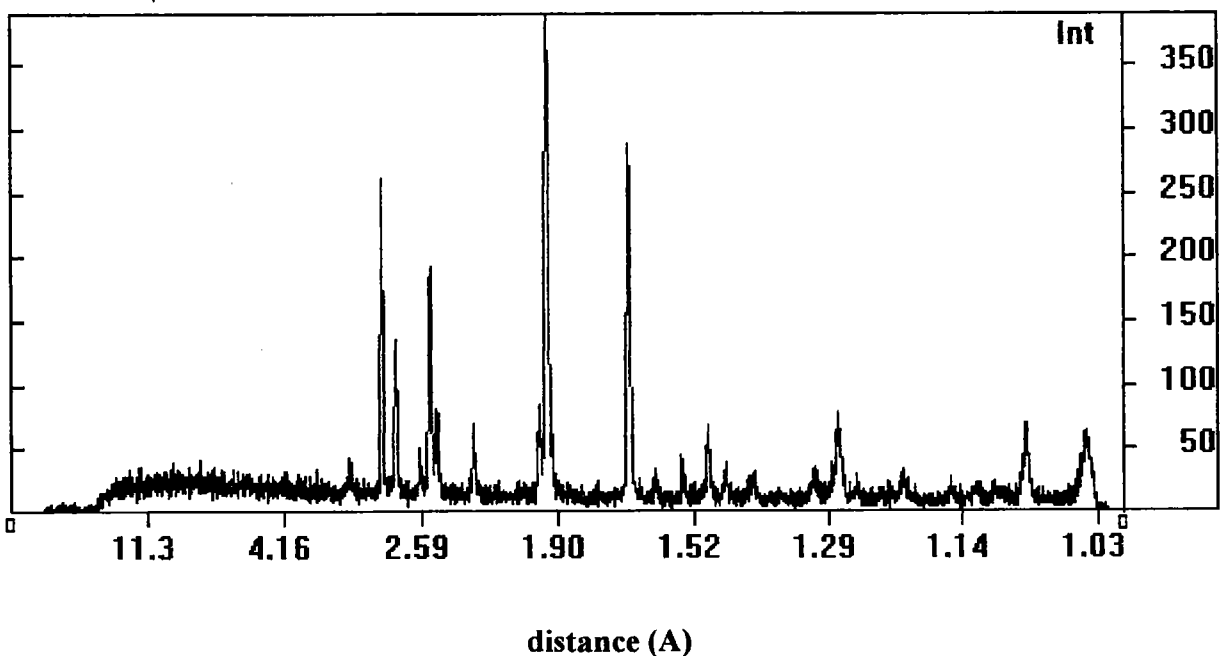
2) Protocole opératoire

Le produit est placé dans un support en aluminium dans lequel on a creusé un orifice circulaire permettant de contenir l'échantillon. Nous exerçons alors à l'aide d'une plaque de verre une pression suffisante pour obtenir une surface parfaitement plane. Le support en aluminium est fixé sur un porte échantillon solidaire de l'appareillage de RX et permettant la rotation de l'échantillon lors de la mesure. Le tube de rayon X est porté à une intensité de 30 mA pour un voltage de 30 kV et chaque échantillon est exposé durant un temps précis de 60 minutes. Nous utilisons une méthode de travail en réflexion. Les pics apparaissent à des distances réticulaires caractéristiques des différentes espèces qui ont diffracté, ce qui nous permet de caractériser le produit.

3) Discussion

A titre d'exemple, la figure 1.II.5 représente le diffractogramme d'un échantillon à 30 % en masse de NaCl.

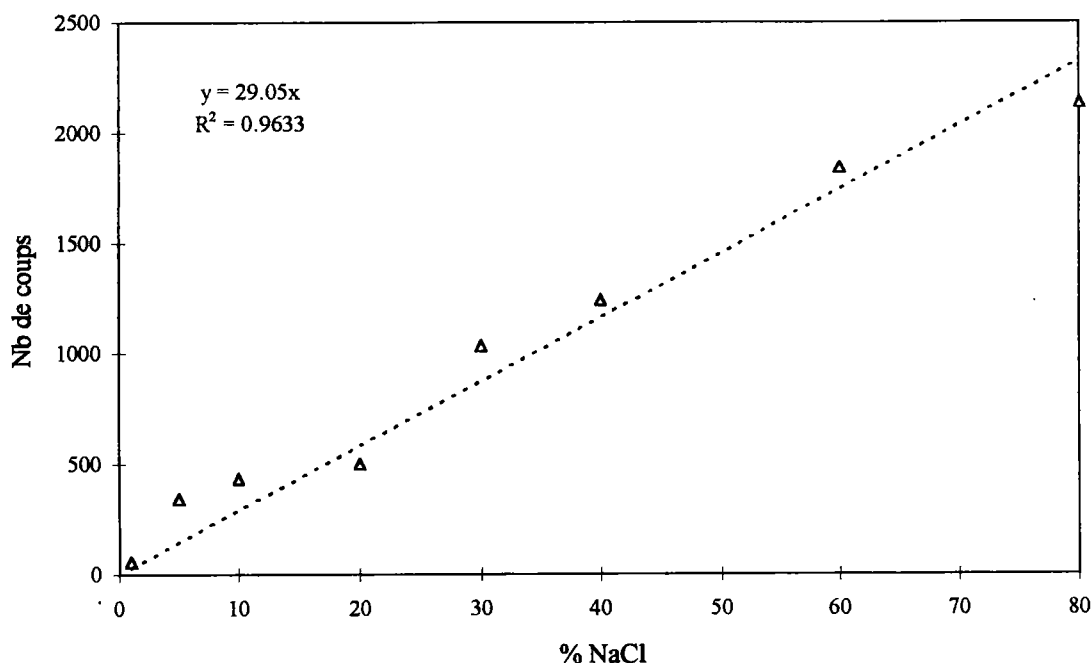
Figure 1.II.5 : Diffractogramme d'un échantillon de NaCl dispersé dans une matrice de farine



Pour chaque échantillon nous avons relevé le nombre de coups reçus par le détecteur durant le temps d'exposition pour la raie principale de NaCl située à 2,82 Å.

Si on suppose une homogénéité parfaite de l'échantillon et une bonne reproductibilité des hauteurs des pics de diffraction, on doit observer une évolution linéaire entre le nombre de coups reçus et le pourcentage massique de NaCl. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 1.II.6.

Figure 1.II.6 : Evolution du nombre de coups mesurés en fonction de la concentration en NaCl



On constate que le nombre de coups mesurés pour la raie principale de NaCl est bien proportionnel au pourcentage massique de NaCl dans l'échantillon. Une régression linéaire effectuée à partir des points expérimentaux conduit à l'obtention d'une droite possédant un coefficient de corrélation de 0,963. L'équation de cette droite s'exprime par :

$$\text{Nombre de coups} = 29,03 \times \% \text{ NaCl}$$

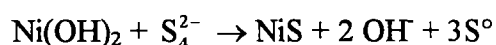
Les écarts observés pour certains points peuvent être attribués à l'homogénéité de certains mélanges et à la taille de certains grains. Ces résultats permettent d'envisager une étude

similaire sur d'autres espèces cristallisées pouvant conduire à une approche semi-quantitative des teneurs en produits diffractants.

B) Etude de la sulfuration de Ni(OH)₂

1) Mode opératoire

500 mg de Ni(OH)₂ sont mélangés à 20 ml de polysulfures à 0,364 M correspondant à un excès de 35 % par rapport à la stoechiométrie de la réaction de sulfuration



Le mélange réactionnel est homogénéisé par l'action d'un agitateur magnétique pour des temps de séjour compris entre 1 heure et 16 heures. Après sulfuration, le solide est séparé de la solution sulfurante par centrifugation et lavé plusieurs fois à l'eau permutée. Le soufre colloïdal résultant de la réaction de sulfuration est éliminé par l'action du DMSO.

2) Evolution de la teneur en polysulfures au cours de l'inertage

a) Contrôle des solutions de polysulfures

La détermination de la concentration des solutions de polysulfures est réalisée par dosage argentimétrique. Ce dosage est suivi par potentiométrie à courant nul utilisant une électrode d'argent et une électrode de référence ECS munie d'un pont salin à KNO₃ [2, 12]. Le réactif de dosage, une solution de nitrate d'argent 5.10⁻² M, est introduit dans la solution à doser à l'aide d'un appareil de titration automatisé comprenant une burette EBX 3 et un TT processeur 2 Tacussel.

Les données expérimentales sont transmises à un micro-ordinateur et traitées à l'aide d'un logiciel adapté. On obtient ainsi le pouvoir sulfurant de la solution de polysulfures analysée.

Les dosages sont réalisés en milieu tampon ammoniacal (15 g.l⁻¹ en NH₄Cl et 2,6 M en NH₃).

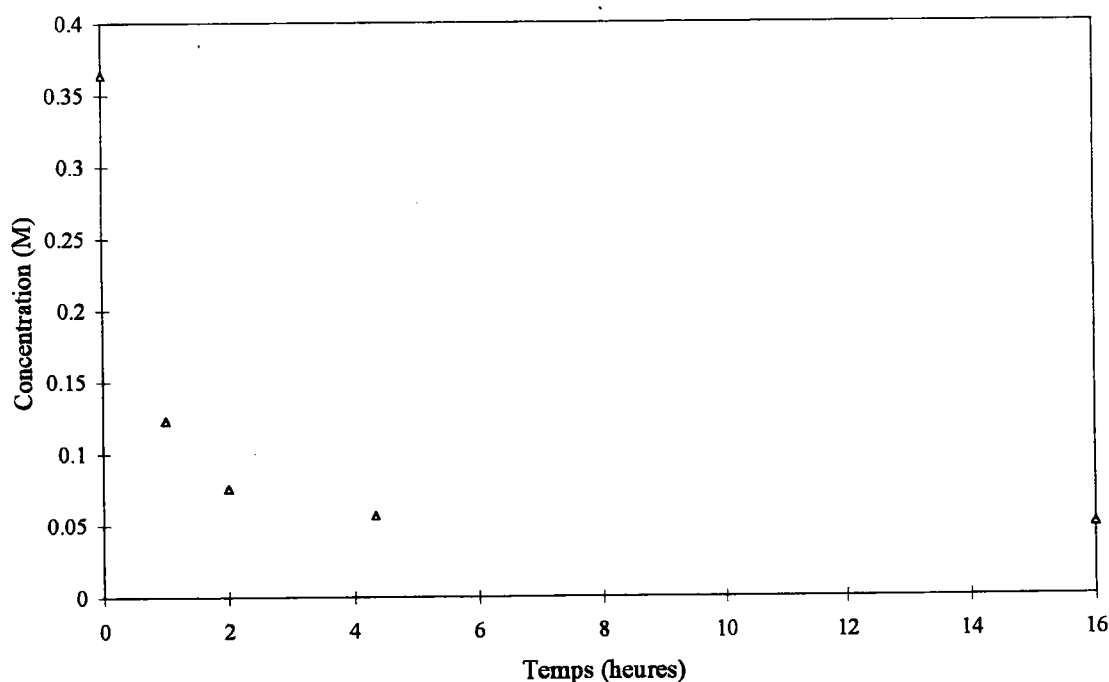
b) Résultats et discussion

La figure 1.II.7 représente l'évolution de la concentration en polysulfures au cours de l'inertage. On constate une diminution importante de la teneur en polysulfures au sein du mélange réactif durant les deux premières heures après quoi la concentration n'évolue que très lentement jusqu'à se stabiliser. Le rapport proche de 1 entre le nombre de moles de polysulfures consommés au cours du temps et le nombre de moles d'hydroxyde de nickel présent initialement permet d'envisager la sulfuration de la totalité de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ après 4 heures 20 d'inertage. En effet, au bout de ce temps, la réaction a consommé $6,14 \cdot 10^{-3}$ moles de polysulfures contre $5,394 \cdot 10^{-3}$ moles de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ initialement présents soit un rapport

$$\frac{n\text{S}_4^{2-}}{n\text{Ni}(\text{OH})_2} = 1,138$$

Ce rapport supérieur à l'unité fait apparaître qu'une certaine quantité de polysulfures a été consommée par la réaction d'oxydation de S_4^{2-} par l'oxygène de l'air.

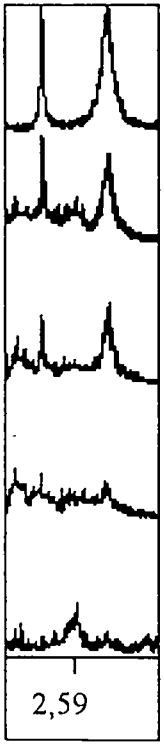
Figure 1.II.7 : Suivi de la concentration en polysulfures au cours de l'inertage



3) Suivi de la réaction de sulfuration par diffraction des rayons X

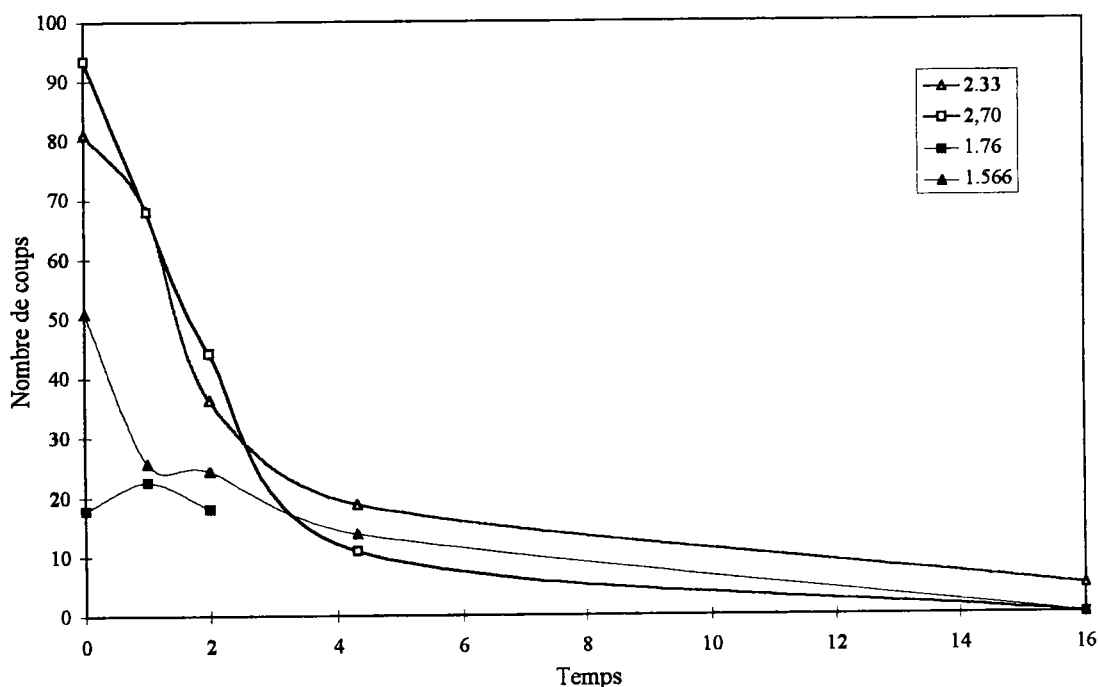
Le résidu solide résultant de l'opération d'inertage après élimination du soufre élémentaire par lavage au DMSO est constitué de sulfure de nickel, de disulfure de nickel et d'hydroxyde de nickel n'ayant pas réagi. Ce résidu est analysé par diffraction des rayons X en utilisant le même mode opératoire que celui utilisé pour l'étude du chlorure de sodium. Les spectres obtenus pour des temps de 1 heure, 2 heures, 4 heures et 16 heures mettent en évidence la diminution importante de la hauteur des pics de l'hydroxyde de nickel au cours de l'opération de sulfuration, témoignant d'une disparition progressive de ce composé au sein de la matrice. La figure 1.II.8 représente l'évolution de l'intensité des raies de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ situées à 2,70 Å et 2,33 Å pour ces différents temps.

Figure 1.II.8 : Evolution de l'intensité des raies de diffraction de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ au cours de la sulfuration. Etude sur 2 raies principales situées à 2,33 Å et 2,70 Å. Temps de mesure : 3600 s.

Spectre	Temps de traitement (heures)	Nombre de coups enregistré	
		2,33 Å	2,70 Å
	0	81,13	93,34
	1	68,18	67,93
	2	36,31	44,06
	4	18,73	10,91
	16	4,97	...

Le nombre de coups N relevé pour chacune des raies lors de l'exposition est proportionnel à la concentration de chaque espèce cristallisée au sein du produit comme nous l'avons déjà vérifié pour la poudre de NaCl diluée dans de la farine. L'étude des 4 raies principales de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ situées respectivement à 2,70 Å, 2,33 Å, 1,76 Å et 1,566 Å permet d'accéder pour chacune d'elles à la valeur de N et de tracer ainsi les courbes de N en fonction du temps de sulfuration. Ces courbes sont représentées sur la figure 1.II.9.

Figure 1.II.9 : Evolution du nombre de coups mesurés pour les 4 raies principales de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ au cours de la sulfuration

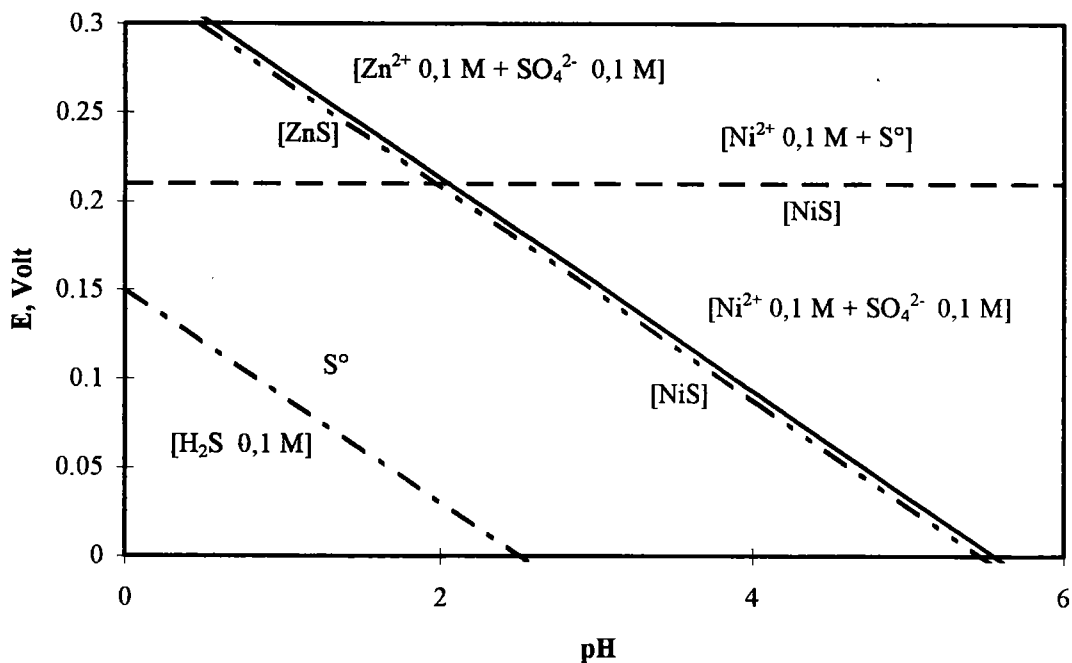


Les allures des courbes sont en bon accord avec celle obtenue pour le suivi de la concentration en polysulfures au cours du temps. Le nombre de coups diminue de manière significative durant les 2 premières heures de traitement puis plus lentement jusqu'à devenir quasiment nul pour l'ensemble des 4 raies principales de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Après 16 heures de traitement le nombre de coups relevés pour la raie située à 2,33 Å est de 4,97 coups alors qu'il était initialement de 81,13 coups. Aucune des autres raies du composé $\text{Ni}(\text{OH})_2$ n'a été observée. Ces résultats confirment la validité de la réaction de sulfuration et montrent qu'après 16 heures de traitement la totalité de l'hydroxyde de nickel a été sulfuré.

IV - Etude du vieillissement du résidu de traitement

De manière à pouvoir envisager le stockage des résidus solides issus du traitement de sulfuration de boues d'hydroxydes métalliques contenant du nickel, il convient de vérifier que le sulfure de nickel ne s'altère pas au cours de son vieillissement. En effet, de nombreux auteurs ont fait état de l'oxydabilité de certains sulfures métalliques comme FeS, MnS ou ZnS, hypothèse consolidée par les diagrammes potentiel-pH de ces composés [21]. Compte tenu de la valeur de la constante de solubilité du sulfure de nickel de $10^{-18,5}$ proche de celles de FeS, MnS et ZnS respectivement de 10^{-16} , 10^{-12} et de $10^{-21,6}$ à $10^{-23,8}$, nous pouvons envisager une évolution de NiS vers une forme minéralogique où le soufre aurait un degré d'oxydation supérieur à -II. Cette hypothèse est consolidée par le diagramme potentiel - pH représenté sur la figure 1.II.10 et indiquant que le sulfure de nickel est potentiellement oxydable par l'oxygène.

Figure 1.II.10 : Diagramme potentiel-pH correspondant aux systèmes d'oxydation de sulfures métalliques en soufre ou en sulfates



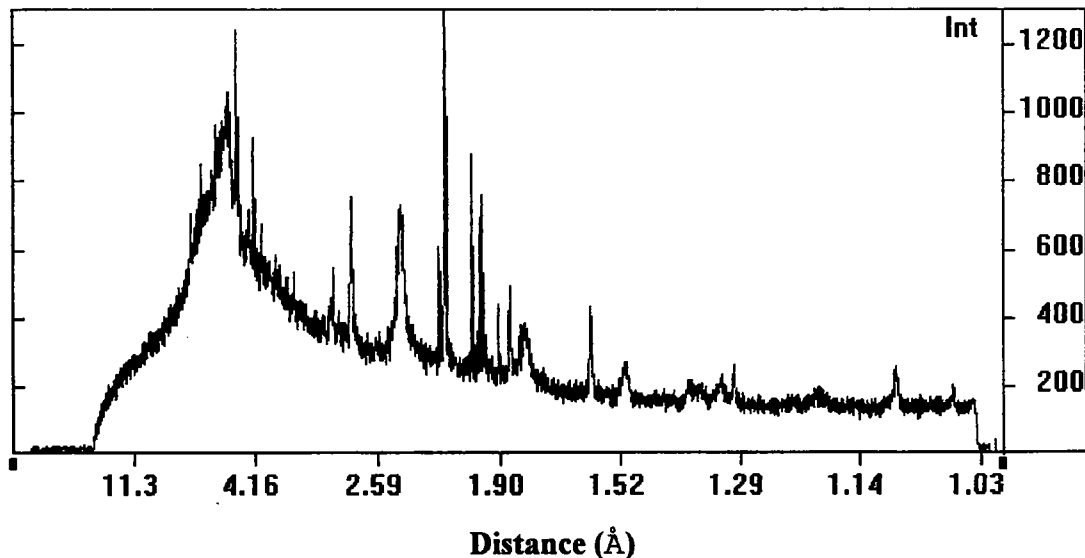
Certains ouvrages [19] indiquent que toutes les formes allotropiques de NiS sont oxydables dès la température ordinaire avec dégagement de chaleur. L'oxydation se produit sur les sulfures solides et non dissous et elle s'effectue avec formation de sel basique.

A) Etude cristallographique

De manière à vérifier ces hypothèses, nous avons laissé vieillir un résidu de sulfuration dans les conditions ambiantes à la température de 20 °C. Ce résidu résulte d'un traitement de sulfuration de 4 heures dont l'étude cristallographique réalisée précédemment sur le produit fraîchement obtenu révèle la présence exclusive de Ni(OH)₂, NiS et NiS₂ comme nous l'avons montré dans l'étude de la sulfuration de l'hydroxyde de nickel : figure 1.II.4.

Après un stockage prolongé de 10 mois sans précaution particulière, un nouveau cliché de ce produit a été réalisé. Le diffractogramme représenté sur la figure 1.II.11 montre que le composé a évolué lors de son vieillissement.

Figure 1.II.11 : Cliché de diffraction X d'une poudre de sulfure de nickel vieillie



Nous constatons en effet la présence de raies qui n'apparaissent pas sur le spectrogramme du produit initial. Le tableau 5 confronte les valeurs des distances interréticulaires expérimentales aux données bibliographiques relatives aux composés du nickel susceptibles d'être présents dans le solide.

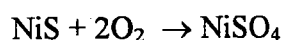
Tableau 1.II.5 : Valeurs des distances interéticulaires de l'échantillon vieilli.

Echantillon		Ni(OH) ₂		NiS		NiS ₂		NiSO ₄ , 6 H ₂ O	
<i>I</i>	<i>d_{hkl}</i>	<i>I</i>	<i>d_{hkl}</i>	<i>I</i>	<i>d_{hkl}</i>	<i>I</i>	<i>d_{hkl}</i>	<i>I</i>	<i>d_{hkl}</i>
15,11	5,43								5,42
42,47	4,59	100	4,618						
33,03	4,36								4,37
15,66	4,00								4
9,64	3,857								
15,85	2,88			80	2,96				2,89
2,21	2,81						2,83		
52,87	2,70	50	2,71						
0,28	2,57			70	2,58		2,54		
100	2,33	100	2,33				2,32		
5,59	2,12								
75	2,08						2		
17,30	1,96			100	1,97				
19,75	1,92								
12,92	1,85								
30,58	1,81								
12,11	1,75	40	1,76						
0,22	1,69			80	1,71		1,71		
38	1,56	30	1,56				1,57		
11,75	1,48	20	1,48						
2,32	1,35	10	1,34						
1,20	1,33								
6,24	1,29	10	1,3	60	1,29				
11,15	1,09			50	1,05		1		

La quasi totalité des raies du diffractogramme a été indexée. La présence des composés originels au sein du produit : NiS, Ni(OH)₂ et NiS₂ est parfaitement mis en évidence comme le montre le comparatif du tableau 1.II.5.

Des raies ne correspondant pas à ces composés apparaissent toutefois à des distances supérieures à 4 Å. La littérature cite le composé NiSO₄·6H₂O dont les 3 raies principales apparaissent respectivement à 4,37 Å, 4 Å et 2,90 Å. Des pics similaires sont relevés pour l'étude expérimentale à des distances de 4,368 Å, 4,00 Å et 2,887 Å.

Compte tenu des hypothèses émises dans la littérature concernant l'oxydabilité du sulfure de nickel, il apparaît tout à fait envisageable que ce composé s'oxyde à l'air pour évoluer vers du sulfate de nickel selon la réaction :



La solubilité importante du sulfate de nickel résultant de la transformation chimique du sulfure au contact de l'air ambiant doit permettre de mettre en place une technique analytique de contrôle du taux de sulfate formé au cours du vieillissement du produit.

B) Etude analytique de l'oxydabilité du sulfure de nickel

Afin de quantifier le taux de sulfure de nickel oxydé, nous proposons de procéder à des opérations de lixiviation à l'eau sur des masses connues de NiS préparé par voie aqueuse. Ces opérations doivent permettre de solubiliser le sulfate de nickel en laissant intact le reste de la matrice.

Nous envisageons de synthétiser NiS selon un protocole opératoire identique à celui mené pour l'étude du composé NiS. Nous supprimons toutefois l'étape de lavage au DMSO qui ne présente aucun intérêt pour cette étude.

1) Préparation de NiS

5 ml de NiCl_2 à 0,5 M sont précipités par ajout d'une solution de polysulfures à 0,5 M. Le contrôle de la quantitativité de la réaction est réalisé par suivi argentimétrique ce qui permet de détecter le début de l'inflexion relative à la fin de précipitation du NiS et de ne pas introduire un excès de réactif sulfurant (l'étude théorique et expérimentale du suivi potentiométrique des réactions de sulfuration sera développée ultérieurement dans la 3^{ème} partie de ce mémoire). Ce mélange est filtré et lavé plusieurs fois à l'eau permutée.

Le nickel en solution dans le filtrat résultant de ces lavages est alors dosé par absorption atomique. La concentration mesurée, de l'ordre de 10^{-6} M, est très proche de celle correspondant à la solubilité de NiS à un pH de 7.

2) Solubilité du composé au cours du vieillissement

a) Mode opératoire

Nous choisissons de sécher le résidu solide à l'étuve à 100 °C durant 15 heures. Ce solide est alors récupéré et finement broyé au mortier. 50 mg de ce produit sont soumis à une lixiviation par 5 ml d'eau permutée durant 15 minutes et filtrés. Le filtrat est alors dosé. Cette opération est répétée pour un temps de vieillissement de 96 heures à la température de 20 °C et pour un stockage sans précautions particulières du NiS séché.

b) Résultats et discussion

Le tableau 1.II.6 résume les valeurs obtenues pour les différents protocoles opératoires. Après 15 heures de stockage à 100 °C, la concentration en nickel solubilisé est égale à $3,13 \cdot 10^{-3}$ M soit nettement supérieure au 10^{-6} M déterminés sur le résidu de départ. Cette concentration est proche de 1 mg de nickel solubilisé sur les 50 mg de solide. Ce premier résultat montre la formation de composés solubles du nickel au sein du résidu solide au cours du temps.

Le même type d'opération réalisée pour le stockage de ce composé à la température de 20 °C et sans précaution particulière montre qu'après 96 heures de vieillissement, le lavage à l'eau permet de solubiliser plus de 3 mg de nickel.

Ce résultat met en évidence l'augmentation de la teneur en sels de nickel solubles dans le résidu solide au cours du temps. Il apparaît d'autre part que l'oxydation du sulfure de nickel est effective à la température de 20 °C.

Tableau 1.II.6: Evolution de la quantité de nickel solubilisé dans 50 mg de NiS par 5 ml d'eau permutée.

temps de vieillissement	0	15 heures à 100 °C	96 heures à 20 °C
 Ni^{II} Mole	$< 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$3,07 \cdot 10^{-5}$
 Ni^{II} mg	$< 5,8 \cdot 10^{-4}$	0,882	1,805

Ces résultats sont conformes aux hypothèses émises dans la littérature et montre que le vieillissement du sulfure de nickel préparé par voie aqueuse conduit de toute évidence à la formation de sulfate de nickel très soluble en milieu aqueux. Cette teneur en NiSO₄ augmente au cours du temps.

V - CONCLUSION

L'étude cristallographique des composés du nickel a montré que les diffractogrammes de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et NiS préparés par voie aqueuse sont parfaitement conformes à ceux définis dans la littérature. Notons pour la précipitation du sulfure de nickel, la formation de NiS_2 révélée par l'analyse cristallographique et qui est aussi citée dans certains ouvrages [19].

L'étude préliminaire effectuée sur des échantillons de NaCl dispersés dans une matrice de farine a montré que l'analyse quantitative de ce composé par diffractométrie des rayons X est une méthode précise et fidèle.

L'analyse par diffraction des rayons X d'un résidu de sulfuration montre l'existence de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiS et NiS_2 . On vérifie donc la validité de la réaction de sulfuration et la formation de NiS . Toutefois, compte tenu de la présence éventuelle de formes allotropiques du sulfure de nickel non cristallisées (αNiS), le suivi de l'évolution de l'intensité des raies de diffraction de ce composé n'apparaît pas judicieuse. Nous avons donc réalisé le suivi de la sulfuration en utilisant les raies propres à l'hydroxyde de nickel. La variation de l'intensité des pics de diffraction de ce composé au cours de la sulfuration est en bon accord avec l'évolution de la concentration en polysulfures.

Les résultats obtenus mettent en évidence l'excellente réactivité de ce composé vis-à-vis des solutions de polysulfures. La totalité de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ est sulfurée après 16 heures de traitement.

Une étude sur le vieillissement de NiS au cours du temps montre que, au contact de l'oxygène de l'air, ce composé évolue vers du sulfate de nickel hexahydraté très soluble dont les raies de diffraction ont été clairement mises en évidence. Une étude analytique indique que l'oxydabilité est importante et qu'elle conduit à la formation de quantité importante de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Indiquons que des tests similaires sur le sulfure de zinc n'ont pas conclu à la formation de sulfate de zinc ou de tout composé soluble de celui-ci.

Compte tenu de ces résultats, le procédé de sulfuration apparaît peu judicieux pour le traitement des boues d'hydroxydes métalliques contenant du nickel. Ce traitement conduit en effet au phénomène inverse de celui souhaité, à savoir le relargage de quantité importante de nickel lors des tests de lixiviation.

PARTIE III

SULFURATION DES GATEAUX D'HYDROXYDES METALLIQUES

L'étude de la sulfuration de $Zn(OH)_2$ par les polysulfures témoigne de l'excellente réactivité de ce composé qui conduit à sa stabilisation quasi totale de l'hydroxyde. Ce travail doit à présent être étendu à l'étude des gâteaux d'hydroxydes métalliques chargés en zinc.

Au vu des nombreux phénomènes susceptibles d'apparaître au cours de la précipitation des hydroxydes, et en particulier pour des mélanges fer - zinc, nous proposons de mener une étude sur la sulfuration du zinc dans les gâteaux d'hydroxydes résultant de la neutralisation à la chaux .

Nous nous intéresserons plus particulièrement au suivi cinétique de l'évolution du zinc solubilisable dans l'acétate d'ammonium à 30 %. Cette étude doit conduire à la mise en place d'un protocole de traitement fiable permettant la stabilisation du résidu solide.

Ce développement mené sur un gâteau synthétique est précédé d'une étude permettant de caractériser cet échantillon et de définir sa composition. Ce travail doit nous permettre de confirmer d'une part les hypothèses émises dans l'approche bibliographique sur les phénomènes liés à la précipitation des hydroxydes et d'expliquer par la suite plus facilement les résultats expérimentaux obtenus.

I - Echantillon de référence

A) Préparation

De manière à se placer dans les mêmes conditions opératoires que celles utilisées dans l'industrie, nous avons neutralisé à la chaux une solution contenant du sulfate de fer(II) à 0,556 M, du chlorure de zinc à 0,278 M et de l'acide chlorhydrique à 0,12 M. Ces concentrations sont représentatives de certains effluents réels mis à notre disposition par CEDILOR. Le pH est amené à une valeur de 11,3 après 2 heures d'agitation par addition d'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 (Prolabo Rectapur). Le mélange est filtré sur büchner et le gâteau obtenu est mis en lagune durant 4 jours à l'air à 20 °C. On obtient ainsi un déchet manipulable avec un taux d'humidité de 10 à 15 % que l'on broie au mortier. Dans ces conditions, les particules ont un diamètre inférieur à 1 mm.

B) Composition de l'échantillon

Le résidu solide issu de ce traitement est alors soumis à différentes analyses qui permettent de définir sa composition.

1) Méthode d'analyse

La teneur en zinc est déterminée par polarographie sur une solution résultant d'une attaque chlorhydrique à chaud de 100 mg du gâteau et conditionné en fiole de 50 ml. Le dosage du fer est réalisé par spectrométrie d'absorption atomique (UNICAM 969 AA) sur cette même solution après les dilutions adaptées.

Le pourcentage d'humidité et le taux d'espèces solubles sont déterminés de la manière suivante:

2 g du gâteau sont séchés à l'étuve portée à la température de 100 °C jusqu'à masse constante (environ 2 heures). La pesée du solide résultant de ce traitement permet d'accéder par différence au taux d'humidité. 1 g du résidu ainsi séché est alors soumis à un lavage analytique

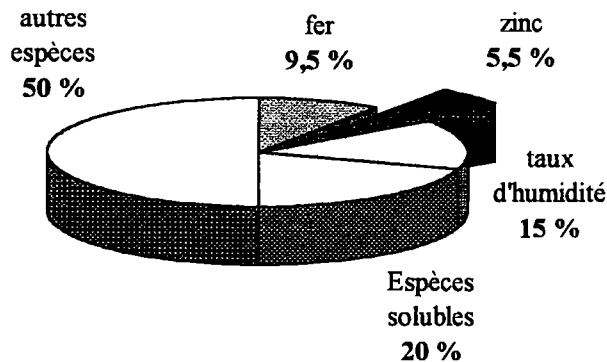
dans 50 ml d'eau permutée. Après 1 heure d'agitation magnétique, le mélange est filtré et soigneusement rincé.

Le résidu solide est séché 2 heures à l'étuve à 100 °C. On accède par la pesée de celui-ci à la fraction soluble du déchet.

2) Résultats et discussion

Ces différentes mesures permettent d'établir un bilan approximatif des espèces présentes dans le gâteau d'hydroxydes que résume le graphique de la figure 1.III.1.

Figure 1.III.1 : Composition du gâteau synthétique après un vieillissement d'une semaine à l'air à la température de 20 °C - Teneurs données en pourcentages massiques.



On retrouve bien après la neutralisation le rapport Nombre de moles de Zinc / Nombre de moles de Fer de 0,5 qui existait en solution avant la neutralisation. Cet échantillon est caractérisé par une teneur massique en zinc de 5,5 % et en fer de 9,5 %.

La caractérisation de l'échantillon étudié montre un taux important d'espèces solubles, principalement du chlorure de calcium inhérent au procédé de précipitation. Le recours à un lavage analytique du gâteau souillé permettrait d'abaisser cette fraction soluble mais pour des raisons de conformité avec le procédé industriel, cette opération n'a pas été réalisée. Les 'autres espèces' citées dans le graphe sont OH⁻, CaCO₃, Ca(OH)₂ et CaSO₄. La présence de ces espèces et particulièrement celle du sulfate de calcium contribue à diminuer considérablement la teneur en zinc et en fer dans l'échantillon.

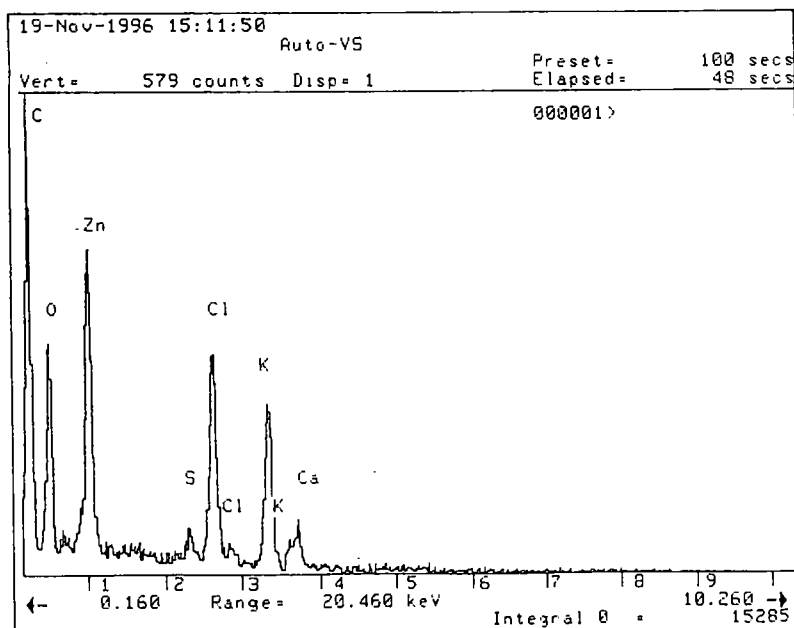
Nous avons vu dans l'étude bibliographique des phénomènes liés à la coprécipitation des hydroxydes métalliques que la formation d'espèces combinées est envisageable lors de la neutralisation d'effluents contenant différentes espèces métalliques.

Dans notre cas, compte tenu de la composition de la solution de départ, nous pouvons suspecter la formation de ferrite de zinc $ZnFe_2O_4$. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé une étude en microscopie électronique à balayage afin de mettre en évidence des grains de composés polymétalliques.

C) Etude en microscopie électronique à balayage

Cette étude a été menée au Service Commun de Microanalyse de l'Université de NANCY I avec un appareil HITACHI F 2500 LB. La préparation des échantillons consiste à réaliser une dispersion dans l'éthanol (100 mg pour 100 ml) du gâteau synthétique. Ce mélange est soumis à un traitement prolongé dans une cuve à ultrasons permettant de séparer les différents agrégats. Quelques gouttes de cette suspension sont alors déposées sur une plaque de carbone vitreux. L'analyse de cet échantillon a permis de détecter des grains relatifs à des composés du zinc. La photographie n° 1 représente un grain de $Zn(OH)_2$ dont l'analyse révèle la présence de zinc en l'absence de fer. Ce composé du zinc, majoritaire dans le gâteau est totalement solubilisé par les réactifs de lixiviation sélective.

figure 1.III.2 : Analyse quantitative MEB du grain relatif à la photographie n° 1





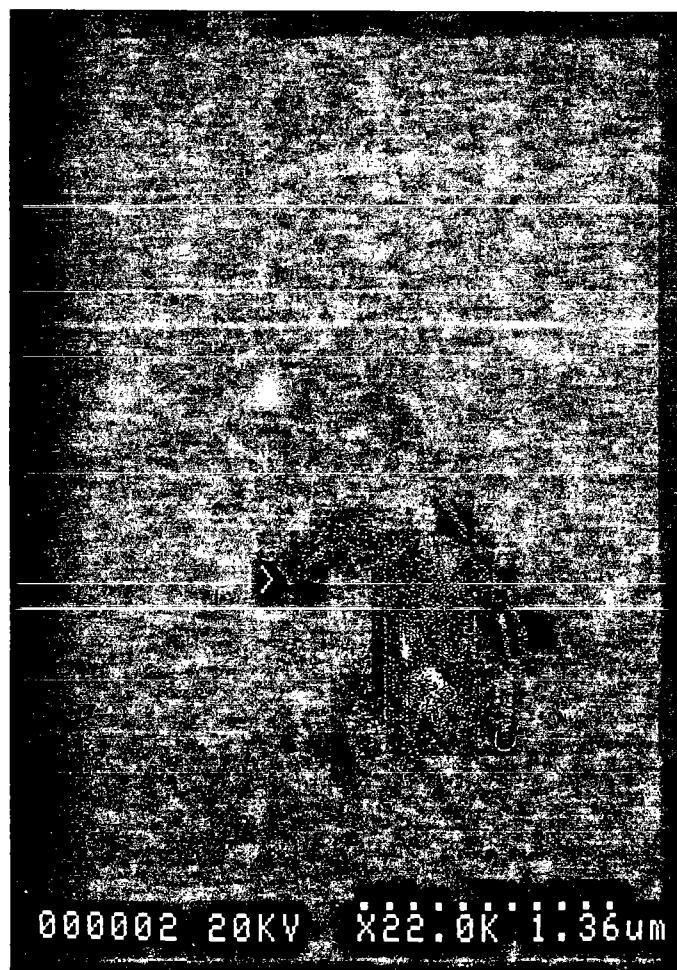
Photographie n°1 : grain de $Zn(OH)_2$
(grossissement 4000 fois)

On observe également la présence de quantités importantes de chlorure et de calcium qui confirment la présence de $CaCl_2$ ainsi que de carbone et de soufre qui traduisent la formation de $CaSO_4$ et de $CaCO_3$ dans le résidu.

La photographie n° 2 montre un grain d'éléments associés dont l'analyse indique la présence de fer et de zinc. Le rapport atomique Fer/Zinc de 1,22 calculé en fonction des pourcentages atomiques relatifs à chaque élément défini dans le tableau 1.III.1 ne traduit pas la présence exclusive de ferrite de zinc $ZnFe_2O_4$ pour lequel ce rapport est égal à 2. Le grain analysé se rapproche plus d'un ferrite de zinc substitué $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ou d'un mélange de ces deux composés. On détecte à nouveau à proximité de ce grain la présence de calcium, de soufre, de chlorure et de carbone qui suppose l'existence de $CaCl_2$, $CaCO_3$ et $CaSO_4$ dans le résidu solide.

Tableau I.III.1 : Analyse quantitative MEB du grain relatif à la photographie n° 2.

Élément	Pourcentage massique de l'élément	Pourcentage atomique de l'élément
Oxygène : O	69,26	85,63
Soufre : S	1,5	0,92
Chlorure : Cl	4,5	2,51
Potassium : K	0,4	0,2
Calcium : Ca	16,56	8,17
Fer : Fe	3,99	1,41
Zinc : Zn	3,79	1,15



Photographie n°2 : grain d'éléments associés
(grossissement 22 000 fois)

L'analyse MEB laisse supposer la présence de composés polymétalliques de type ferrite de zinc dont les mécanismes de formation ont été précisés dans l'étude bibliographique. La réactivité de ces composés face aux solutions de polysulfures et aux réactifs de lixiviation sélective peut être différente de celle des hydroxydes de zinc et doit donc faire l'objet d'une attention particulière. On peut en effet supposer que le zinc combiné sous cette forme est plus difficilement mobilisable que celui présent sous forme d'hydroxyde.

II - Contrôle de l'avancement réactionnel

L'avancement réactionnel de la sulfuration est contrôlé par le suivi du taux de zinc solubilisable dans l'acétate d'ammonium à 30 % en masse. Ce protocole est similaire à celui employé pour l'étude des composés ZnO et $Zn(OH)_2$ seuls.

A) Détermination du zinc total

Cette détermination passe par une solubilisation totale de l'échantillon qui est réalisée au moyen d'une solution d'acide chlorhydrique à 6 N.

Après différents temps de sulfuration, le mélange réactif est filtré et le résidu solide soigneusement lavé puis séché 2 heures à l'étuve à 100 °C et homogénéisé. 1 g de ce solide est attaqué à chaud par 50 ml d'acide chlorhydrique 6 N. La solution est filtrée pour éliminer les éventuels insolubles ($CaSO_4$ par exemple), ajustée en fiole de 50 ml et dosée par DPP en milieu électrolytique HCl 0,1 M. On accède ainsi au nombre de moles de zinc solubilisé à partir de 1 gramme du produit final noté nZn_{total}^{2+} .

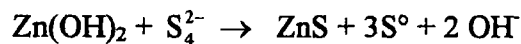
B) Détermination du zinc lixiviable

1 g du résidu d'inertage est attaqué durant 30 mn par 50 ml de CH_3COOH à 30 % porté à ébullition. La lixiviation est réalisée à chaud à l'aide d'un dispositif comprenant un ballon, un chauffe-ballon et un réfrigérant ascendant. La solution résultant de cette attaque est filtrée, complétée en fiole de 50 ml et dosée par DPP en milieu électrolytique HCl 0,1 M. Le nombre de moles de zinc solubilisé dans 1 gramme du solide est noté $nZn_{lixivié}^{2+}$.

III - Etude à température ambiante

A) Protocole opératoire

10 g du gâteau d'hydroxydes sont soumis à l'action de 10 ml de polysulfures à 0,82 M préparés par dismutation du soufre en milieu alcalin. La quantité de réactif sulfurant correspond à un excès de 30 % par rapport à la stoechiométrie de la réaction :



Le mélange réactif est agité, filtré sur büchner et rincé afin d'éliminer les polysulfures excédentaires. Toutes ces opérations sont réalisées à la température de 20 °C pour des temps de sulfuration variables.

B) Résultats et discussion

La figure 1.III.3 représente le taux de zinc solubilisable par l'acétate d'ammonium au cours de la sulfuration. Nous observons, dans un premier temps, que l'attaque par le réactif de dissolution sélective ne permet pas de mobiliser la totalité du zinc présent dans la boue avant le traitement de sulfuration. L'attaque chlorhydrique de l'échantillon n'ayant subi aucun traitement permet d'aboutir à un pourcentage massique de 5,5 % de zinc alors que l'attaque effectuée par l'acétate d'ammonium sur ce même échantillon donne une valeur de 4,9 %. Soit un écart de 11 % entre les deux valeurs.

Après de 30 mn de traitement, la quantité de zinc solubilisable passe de 4,9 % à 1,6 %. Ce résultat est conforme à l'évolution du zinc solubilisable obtenu lors de l'étude de la sulfuration du composé de référence Zn(OH)_2 . En effet, dans le cas de l'hydroxyde de zinc, la teneur en zinc lixiviable passe de 100 % à 55% après 15 minutes de traitement et atteint au bout de 1 heure une valeur de 11 % comme le montre la figure 1.III.4.

Figure 1.III.3 : Etude cinétique de l'inertage du gâteau d'hydroxydes métalliques issu de la coprécipitation d'un mélange fer-zinc. Taux de zinc mobilisable par l'acétate d'ammonium à 30 %.

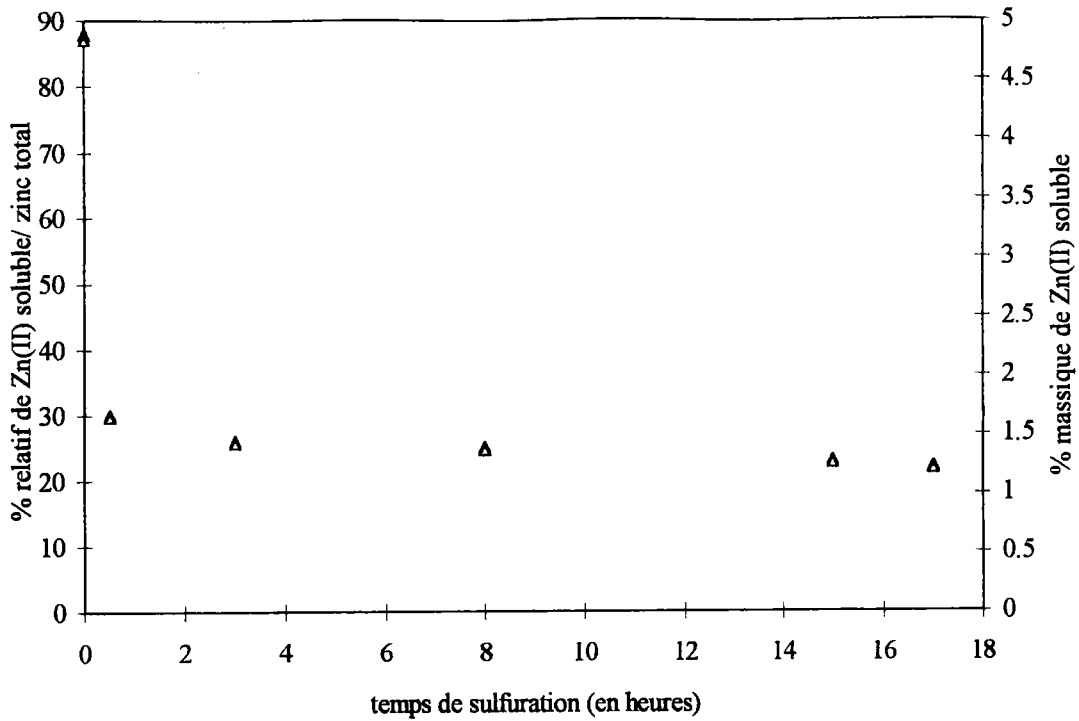
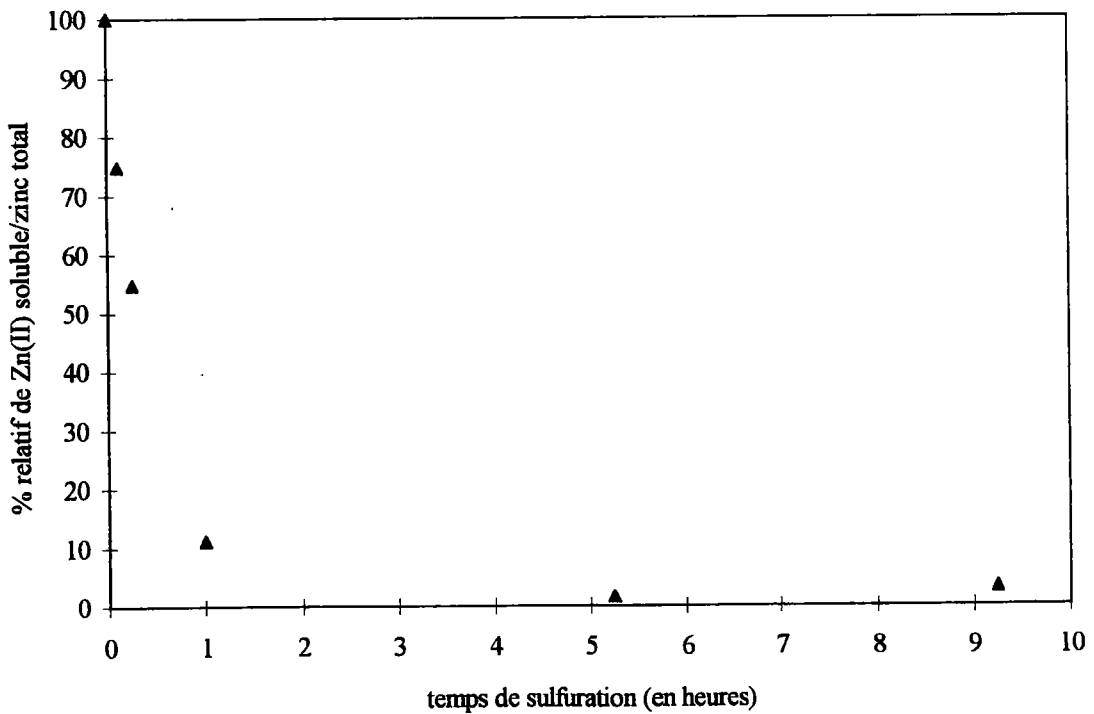


Figure 1.III.4 : Etude cinétique de l'inertage de l'hydroxyde de zinc. Taux de zinc mobilisable par l'acétate d'ammonium à 30 %.



On ne constate plus de variation notable du zinc solubilisable pour des temps de sulfuration supérieurs à 30 minutes. En effet, la quantité de zinc mobilisable se stabilise alors à une valeur d'environ 1,2 % même après un traitement de 17 heures. Ce résultat indique que 22 % du zinc total n'est pas stabilisé par le traitement de sulfuration. Dans le cas de $Zn(OH)_2$ seulement 2 % est encore mobilisable après 9 heures de traitement. Il apparaît donc au regard de ces courbes qu'une partie du zinc est combiné sous une forme qui ne présente pas la même réactivité vis-à-vis des solutions de polysulfures que l'hydroxyde correspondant. La présence d'éléments associés de type ferrite de zinc peut expliquer ce résultat.

Des travaux antérieurs [2] ont montré que le composé $ZnFe_2O_4$ préparé en laboratoire par synthèse thermique à partir de ZnO et Fe_2O_3 n'était pas sulfurable par Na_2S_4 et non lixiviable par l'acétate d'ammonium à 30 % à chaud. Nous ne pouvons toutefois pas envisager un comportement parfaitement similaire des ferrites de zinc présents dans les boues d'hydroxydes. En effet, il semble difficile de faire une analogie entre la réactivité des formes minéralogiques proche de celle de l'hydroxyde obtenus par coprécipitation en milieu aqueux à température ambiante et celle du composé préparé par synthèse thermique à 900 °C.

Les différentes réactivités des formes zincifères du gâteau vis-à-vis des solutions de polysulfures et du réactif lixiviant nous poussent à émettre un certain nombre de formulations :

- La lixiviation du gâteau initial par CH_3COONH_4 à 30 % montre que 11 % du zinc n'est pas solubilisé. Ce résultat indique qu'une fraction du zinc est engagé dans une structure minéralogique non soluble dans l'acétate d'ammonium à 30 %. Ce comportement est analogue à celui observé pour le ferrite de zinc $ZnFe_2O_4$. Il est donc probable qu'il existe au sein du résidu solide des éléments combinés du zinc de structure proche de celle des ferrites de zinc préparés par synthèse thermique.

- La sulfuration se révèle inefficace sur 22 % du zinc qui est toutefois solubilisé par l'acétate d'ammonium. Nous pouvons envisager que le réactif de dissolution sélective puisse, étant donné sa concentration, solubiliser partiellement certaines des formes combinées du zinc comme des ferrites de zinc substituées ($Zn_xFe_{3-x}O_4$). En effet, si l'on compare de manière générale la stabilité respective des formes oxyde et hydroxyde des différentes espèces données

dans la littérature, les oxydes apparaissent toujours beaucoup moins réactifs que les hydroxydes. Il n'est toutefois pas exclu que le zinc engagé sous cette forme puisse être sulfurable mais régi par une cinétique plus lente que celle de $Zn(OH)_2$. On peut en effet noter une légère diminution de la fraction de zinc lixiviable par l'acétate d'ammonium à 30 % pour des temps de sulfuration croissants.

- 67 % du zinc est stabilisé après 2 heures de sulfuration. Cette fraction de zinc présente sous une forme proche de l'hydroxyde comme l'a montré l'étude MEB doit développer un comportement analogue à celui observé pour l'étude de la sulfuration de $Zn(OH)_2$. Nous pouvons supposer un mécanisme de passivation partiel du grain par le sulfure de zinc formé à la surface de l'(hydr)oxyde au cours de la réaction.

Nous pouvons au vu de ces propositions réaliser le tableau 1.III.2 qui dresse un bilan des formes minéralogiques du zinc au sein du résidu de traitement.

Tableau 1.III.2 : Formes minéralogiques et réactivité des composés du zinc présents dans le gâteau d'hydroxydes métalliques.

formes minéralogiques du zinc envisagées	Solubilité dans CH_3COONH_4 à 30 %	Réactivité face aux polysulfures	Répartition du zinc dans l'échantillon (% massique)
$ZnFe_2O_4$	non	non	11
$Zn_xFe_{3-x}O_4$	oui	partielle	22
$Zn(OH)_2$	oui	oui	67

Dans les conditions opératoires employées dans cette étude, certains composés du type ferrite de zinc restent lixiviables en milieu CH_3COONH_4 à 30 % quel que soit la durée de sulfuration. Des quantités importantes de zinc combinées sous cette forme, de l'ordre de 22 %, y sont dissous malgré un traitement prolongé supérieur à 16 heures. Le zinc engagé sous cette forme peut toutefois présenter une réactivité vis-à-vis du réactif sulfurant lors de l'augmentation de la température du milieu réactionnel. L'optimisation de la sulfuration passe par un travail à des températures supérieures à l'ambiante que nous proposons de mener dans la suite de cette étude.

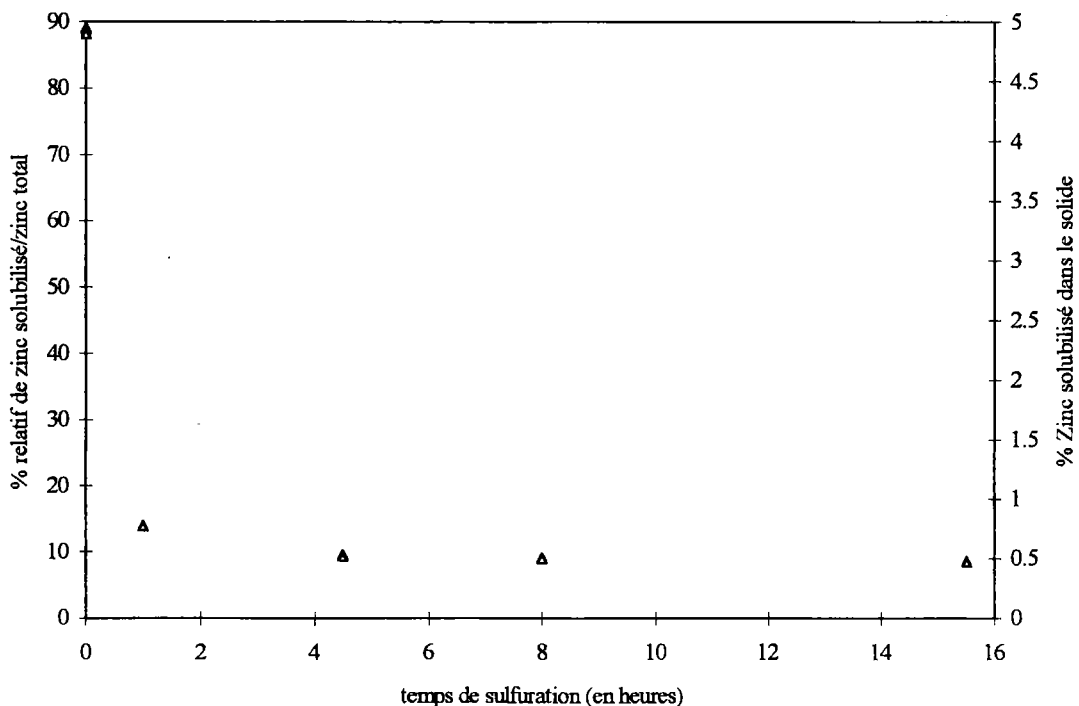
IV - Etude à une température supérieure à l'ambiante

A) Protocole opératoire

Le protocole opératoire utilisé dans cette étude est similaire à celui utilisé pour l'étude à 20 °C. La température de travail est fixée à 70 °C. Le volume du réactif sulfurant est amené à 25 ml de manière à minimiser les pertes en polysulfures dues à l'oxydation importante qu'ils subissent à cette température. Le mélange réactif est placé dans un ballon en PYREX placé sur un agitateur rotatif et plongeant dans un bain thermostaté à 70 °C. L'homogénéisation du mélange est réalisée par le mouvement de rotation du réacteur.

B - Résultats et discussion

Figure 1.III.5 : Etude cinétique de l'inertage du gâteau d'hydroxydes métalliques issu de la coprécipitation d'un mélange fer-zinc. Taux de zinc mobilisable par l'acétate d'ammonium à 30 %. Etude à 70 °C.



Les résultats de la figure 1.III.5 indiquent un pourcentage de zinc solubilisé par l'acétate d'ammonium à 30 % moins important lors de l'inertage à 70 °C que dans le cas l'inertage à 20 °C. Après 16 heures de traitement à chaud, 10 % de zinc est extrait de la matrice par le réactif lixiviant contre 28 % à froid.

Nous pouvons envisager qu'une partie du zinc combiné dans un composé de type polymétallique $Zn_xFe_{3-x}O_4$ est sulfurable par les solutions de polysulfures selon la réaction :



Toutefois, les 10 % de zinc solubilisable par l'acétate d'ammonium à 30 % après 15 heures de sulfuration traduisent l'impossibilité d'obtenir la stabilisation chimique totale du déchet par sulfuration.

V - Conclusion sur la sulfuration des gâteaux - Extension de la méthode.

Au terme de cette étude, nous pouvons supposer la présence de grains d'espèces associés de type ferrite de zinc au sein du résidu solide. Ces composés présentent vis-à-vis des solutions de polysulfures une réactivité différente de celle observée pour l'hydroxyde de zinc. En effet, après 15 heures de sulfuration à 70 °C sur le gâteau d'hydroxydes coprécipités, la solution d'acétate d'ammonium à 30 % mobilise encore près de 10 % du zinc initial. Il paraît donc impossible de provoquer la stabilisation totale du résidu. L'approche bibliographique des phénomènes liés à la coprécipitation de mélanges d'espèces métalliques indique que la formation des composés polymétalliques se développe lors du vieillissement du précipité d'hydroxydes. Les problèmes liés à leur présence pourraient être atténués par un travail sur le gâteau fraîchement préparé. Le développement expérimental qui suit a pour objet de définir l'influence des solutions sulfurantes sur la pulpe résultant de la neutralisation de l'effluent. Cette opération est réalisée avant l'étape de filtration.

PARTIE IV

SULFURATION DES PULPES D'HYDROXYDES METALLIQUES

Au vu des résultats obtenus pour la sulfuration des gâteaux d'hydroxydes métalliques vieillis, il peut paraître intéressant d'effectuer le même type d'opération sur les hydroxydes non compactés et non filtrés, voire de manière directe dans les conditions de leur formation. Nous pratiquerons donc l'inertage après la seule opération de neutralisation sur des solutions de Zn^{2+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} . Les pulpes (ou boues) seront formées en amenant le pH à 9-10 par addition de chaux.

I - Contrôle du taux de zinc solubilisé

Ce contrôle passe par une attaque de la totalité du résidu solide issu de la filtration du mélange réactif. Celui-ci est attaqué à chaux par 50 ml d'acétate d'ammonium à 30 % pendant 1 heure. On récupère par filtration une solution limpide que l'on conditionne en fiole de 50 ml. Le zinc est dosé par DPP en milieu HCl 0,1 M.

Le calcul du nombre de moles de zinc solubilisé par le réactif lixiviant sur le nombre de moles de zinc initial en solution donne accès au taux de zinc mobilisable. Ce protocole de contrôle sera appliqué pour toutes les expérimentations liées à cette étude.

II - Comportement de $Zn(OH)_2$

L'étude s'est d'abord portée sur la sulfuration d'une pulpe de $Zn(OH)_2$ obtenu par addition d'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ à une solution de sulfate de zinc $ZnSO_4$.

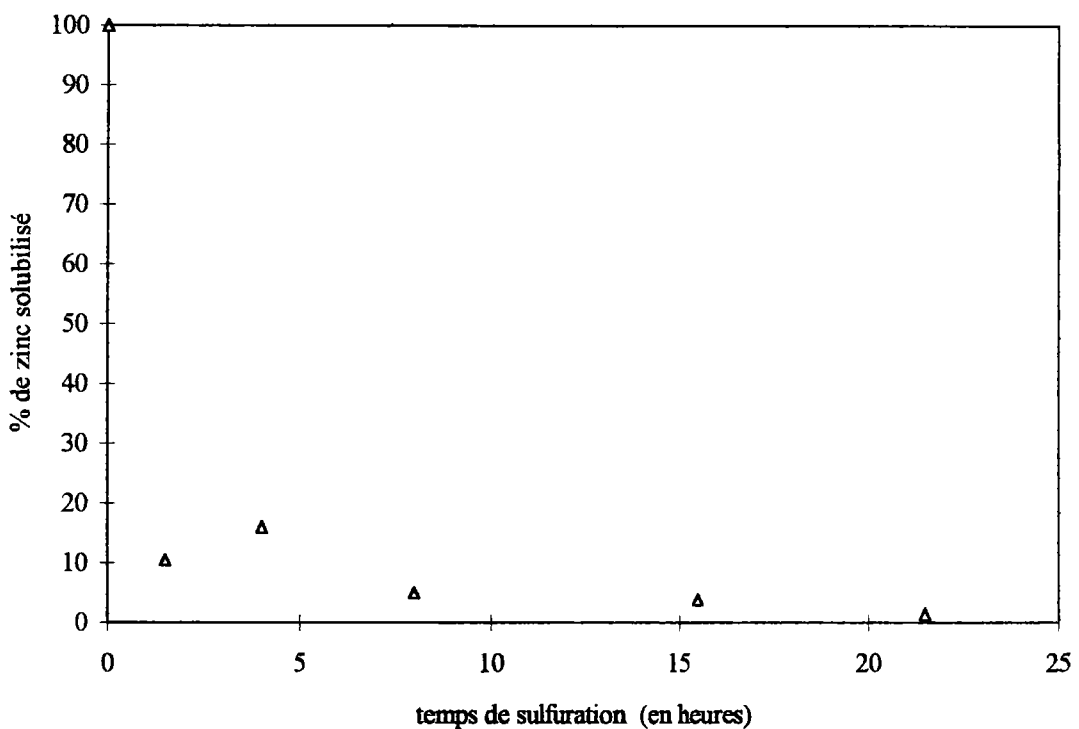
A) Mode opératoire

50 ml d'une solution de sulfate de zinc $ZnSO_4$ à 0,1 M sont amenés à pH 11 par ajout de 700 mg de $Ca(OH)_2$ (Prolabo RP Normapur). Le mélange est ainsi homogénéisé durant 1 heure. On additionne 20 ml de polysulfure à 0,3 M correspondant à un excès de 20 % par rapport à la réaction de sulfuration de l'hydroxyde de zinc. Le traitement est opéré à la température de 20 °C, sous agitation magnétique et pour des durées variables. Le mélange est alors filtré et lavé afin d'éliminer l'excès de polysulfure.

B) Résultats et discussion

La figure 1.IV.1 traduit le suivi de l'évolution de la solubilité de l'hydroxyde de zinc dans $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ à 30 % pour des temps variables de sulfuration s'étendant jusqu'à 22 heures. Cette courbe indique une sulfuration rapide à 20 °C qui conduit au bout de quelques heures à la stabilité du résidu au contact du réactif lixiviant.

Figure 1.IV.1 : Etude cinétique de l'inertage de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ en pulpe. Taux de zinc mobilisable par l'acétate d'ammonium à 30 %.



L'allure de cette courbe est similaire à celle obtenue pour l'étude du composé de référence $\text{Zn}(\text{OH})_2$ vieilli. On observe une diminution importante de la solubilité du composé dans l'acétate d'ammonium pour la première heure de sulfuration puis une évolution plus lente qui conduit après 22 heures à un taux de zinc solubilisé de 1 %. Le résidu est considéré à ce stade comme un déchet inerte.

La poursuite de ce travail doit vérifier que cette évolution est comparable pour la sulfuration de boues issues de la coprécipitation de mélanges de fer et zinc. Pour cela, nous envisageons le cas d'un mélange $\text{Fe}(\text{II})$ et $\text{Zn}(\text{II})$ puis $\text{Fe}(\text{III})$ et $\text{Zn}(\text{II})$.

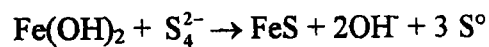
III - Comportement de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ en présence de $\text{Fe}(\text{OH})_2$

A) Mode opératoire

75 ml d'une solution de sulfate de zinc à $3,33 \cdot 10^{-2}$ M et de sulfate de fer(II) à $6,66 \cdot 10^{-2}$ M sont neutralisés par addition de 750 mg de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ jusqu'à un pH de 10. Le mélange est homogénéisé durant 1 heure. 14 ml de polysulfures à 0,2 M, soit un excès de 10 % par rapport à la réaction de sulfuration du zinc, sont ajoutés et l'ensemble est intimement lié durant des temps variables de 1 heure à 5 heures. Le résidu de traitement est récupéré par filtration et soigneusement lavé.

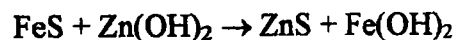
B) Résultat et discussion

Immédiatement après l'ajout de polysulfures, on observe l'évolution de la coloration du mélange vers le noir, ce qui démontre la formation de sulfure de fer FeS inhérent à la réaction



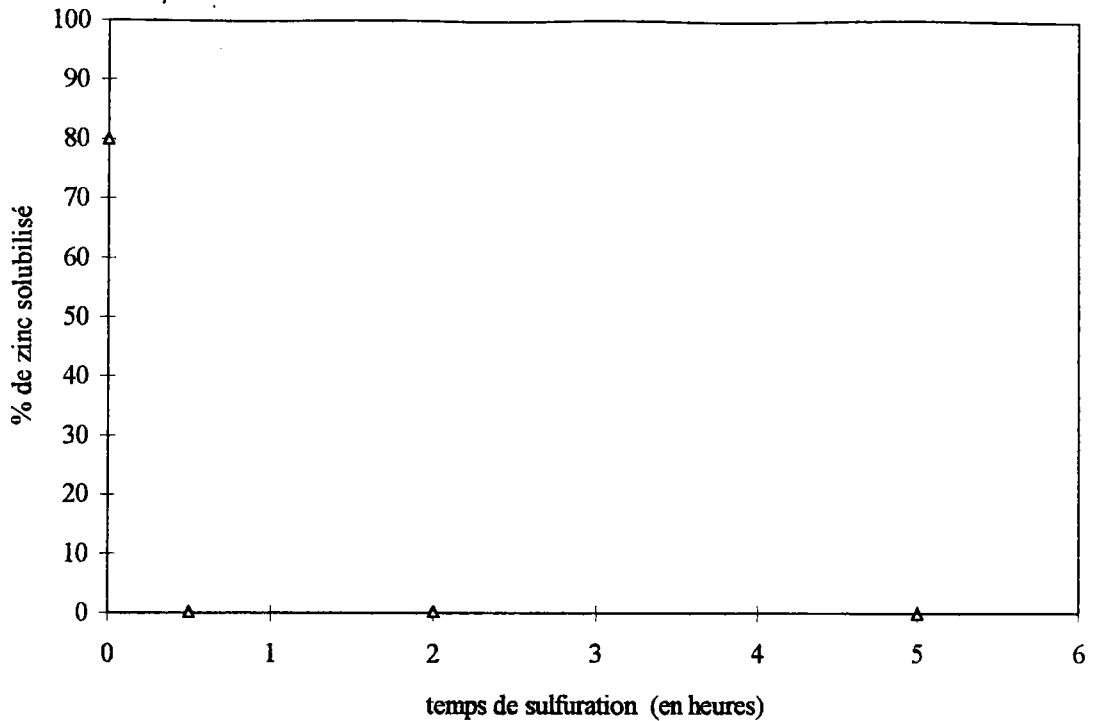
Ce résultat est conforme à la thermodynamique au regard des pKs des différents composés du fer (17,3 pour FeS et de 15 pour $\text{Fe}(\text{OH})_2$).

Le sulfure de fer présente toutefois une solubilité plus importante que celle du sulfure de zinc qui tend à déplacer l'équilibre vers la formation de ZnS (blanc) selon :



L'atténuation de la coloration noire du mélange réactif souligne cette réaction qui est confirmée par l'évolution de la figure 1.IV.2. Celle-ci rapporte la cinétique de sulfuration spécifique des formes minéralogiques du zinc présentes dans la boue issue de la précipitation à la chaux de Zn^{2+} en présence de Fe^{2+} .

Figure 1.IV.2 : Etude cinétique de l'inertage d'une pulpe issue de la coprécipitation d'un mélange Fe^{2+} - Zn^{2+} par $Ca(OH)_2$. Taux de zinc mobilisable par l'acétate d'ammonium à 30 %.



Nous observons en premier lieu que la totalité du zinc présent dans la boue avant sulfuration n'est pas mobilisable par CH_3COONH_4 à 30 %. En effet, 20 % de celui-ci reste prisonnier de la matrice ferreuse. Ce résultat rappelle les observations décrites pour le traitement des gâteaux issus de la filtration et de la mise en lagune de boues de même composition.

Après 30 minutes de sulfuration, les tests de dissolution sélective par l'acétate d'ammonium à 30 % montrent que la totalité du zinc est stabilisé puisque les dosages des filtrats résultant de ces attaques indiquent des teneurs en zinc inférieures à 0,5 %.

Le taux de zinc stabilisé est nettement plus important que celui constaté pour l'étude de la sulfuration des gâteaux vieillis. Il convient de confirmer l'intérêt de ce protocole sur la boue obtenue par la coprécipitation à la chaux d'une solution $Fe(III)$ - $Zn(II)$.

IV - Comportement de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ en présence de $\text{Fe}(\text{OH})_3$

A) Mode opératoire

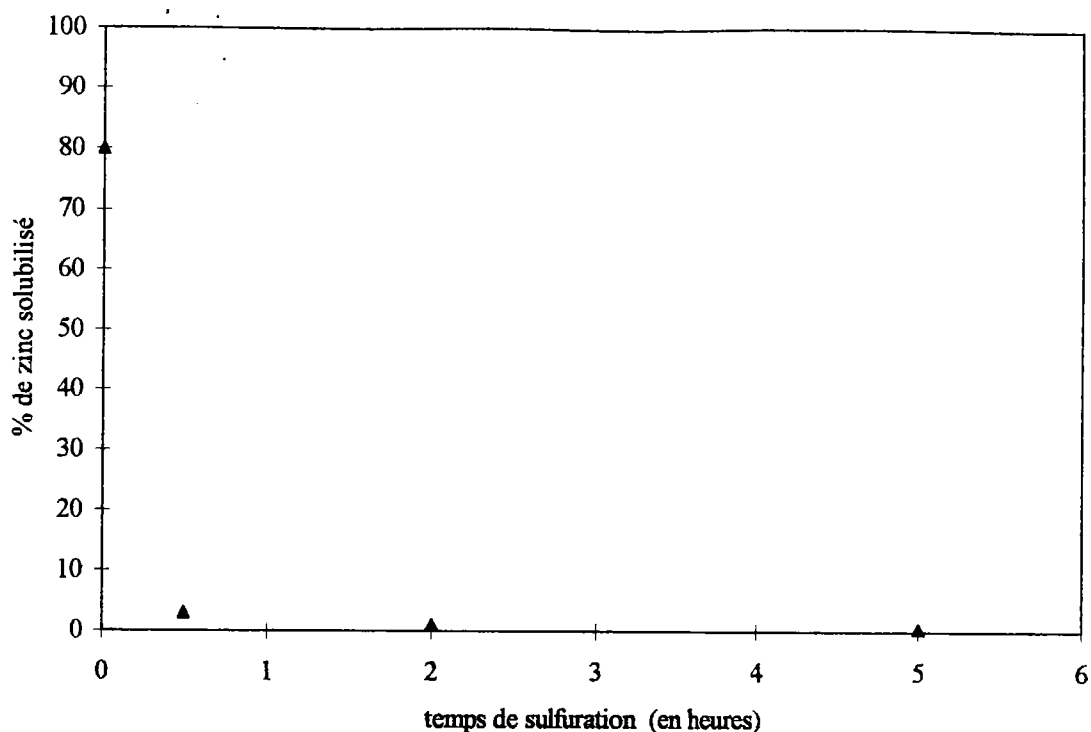
Le procédé de neutralisation est opéré dans des conditions similaires à celles développées précédemment pour le mélange Fer(II) et Zinc(II). On neutralise par ajout de 1 gramme de chaux 50 ml d'une solution mixte de ZnSO_4 à 0,0278 M et de FeCl_3 à 0,1 M jusqu'à un pH de 9. Après 1 heure d'agitation magnétique à température ambiante, on additionne 10 ml de polysulfures à 0,3 M nécessaires à la sulfuration du zinc présent dans la pulpe formée. Le mélange réactionnel est agité à 20 °C pour différentes durées. Le résidu solide est alors séparé par filtration et soigneusement lavé.

B) Résultats et discussion

L'évolution du suivi du taux de zinc solubilisable par l'acétate d'ammonium à 30 % au cours de l'inertage est similaire à celle observée pour le mélange Fe(II) - Zn(II). Nous constatons à nouveau la présence de composés du zinc non solubilisables par le réactif lixiviant au sein du résidu non sulfuré que nous pouvons quantifier à 10 %.

La diminution importante de la quantité de zinc mobilisable permet d'aboutir après 2 heures de traitement à la stabilisation quasi totale du résidu puisque moins de 1 % de cette espèce est soluble en milieu $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ à 30 %.

Figure 1.IV.3 : Etude cinétique de l'inertage d'une pulpe issue de la coprécipitation d'un mélange Fe^{3+} - Zn^{2+} par $Ca(OH)_2$. Taux de zinc mobilisable par l'acétate d'ammonium à 30 %.



V - Discussion

La sulfuration de boues non filtrées permet d'aboutir à un résidu totalement inerte vis-à-vis de la solution d'acétate d'ammonium, ce comportement diffère singulièrement de celui des gâteaux vieillis. Ce procédé représente donc une alternative satisfaisante à l'inertage des résidus de traitement des procédés physico-chimiques mis en place au niveau des CET. La rapidité de la réaction de sulfuration permet un traitement d'inertage total du zinc en moins de 2 heures à 20 °C. Ces résultats démontrent, conformément aux prévisions thermodynamiques, la sélectivité de la sulfuration du zinc par rapport à celle du fer quel que soit son degré d'oxydation.

Ce travail permet d'autre part d'accréditer d'avantage l'influence du vieillissement du précipité sur la formation des composés polymétalliques. Compte tenu de ce résultat, nous proposons de réaliser un essai sur un effluent industriel chargé en fer et en zinc.

VI - Sulfuration d'un déchet industriel

Afin de confirmer les résultats acquis pour la sulfuration des pulpes résultant de la neutralisation à la chaux de solutions synthétiques, nous proposons de réaliser un essai similaire sur un effluent industriel chargé en fer et en zinc qui nous a été fourni par la société CEDILOR.

La composition de la solution est de $1,8 \cdot 10^{-2}$ M en zinc et de $4,78 \cdot 10^{-2}$ M en fer. L'acidité libre de ce déchet est de 0,4 M.

A) Mode opératoire

50 ml de l'effluent est amené par ajout de chaux (Prolabo Rectapur) à un pH de 10 après 1 heure d'agitation. A cet instant, la totalité des métaux est précipitée sous forme d'hydroxydes. On additionne alors la quantité de polysulfures à 0,88 M nécessaire à la sulfuration de la totalité du zinc. Ce mélange est homogénéisé pendant 2 heures par agitation mécanique. L'ensemble de ces opérations est effectué à la température de 20 °C. Le résidu solide est récupéré par filtration. Le dosage du filtrat indique la très faible concentration des espèces métalliques : $|\text{Fe}| \# 2 \cdot 10^{-5}$ M - $|\text{Zn}^{2+}| \# 10^{-5}$ M qui suppose que l'effluent est totalement épuré.

La totalité du gâteau résultant de l'étape de séparation est attaqué par 50 ml d'acétate d'ammonium à 30 % pendant une heure à ébullition. La solution lixiviante est séparée de la matrice solide par filtration et conditionnée en fiole de 200 ml. La teneur en zinc solubilisé est dosée par spectrométrie d'absorption atomique après les dilutions appropriées.

B) Résultats et discussion

L'attaque acétate d'ammonium permet de dissoudre $3,67 \cdot 10^{-5}$ moles de zinc dans le résidu issu de la sulfuration pour $9 \cdot 10^{-4}$ moles de zinc total dans le gâteau traité. Cette quantité correspond à un taux de zinc mobilisable de **4 %** par rapport au zinc total. Une attaque similaire réalisée sur l'échantillon résultant uniquement de l'étape de neutralisation à la chaux aboutit à la solubilisation de plus de **80 %** du zinc total.

L'opération de sulfuration permet de diminuer considérablement la quantité de zinc mobilisable par l'acétate d'ammonium. 96 % du zinc est stabilisé après 2 heures de traitement à 20 °C. Ces résultats sont conformes aux observations décrites pour la sulfuration des pulpes synthétiques et permettent d'envisager l'extension de ce procédé à d'autres types d'effluents de compositions variables en fer et en zinc. Il va de soi qu'une étude systématique doit être réalisée pour d'autres cations métalliques susceptibles d'être présents dans les effluents.

CONCLUSION
SUR LE CHAPITRE 1

Cette étude a montré que les formes minéralogiques ZnO et Zn(OH)₂, totalement solubles en milieu acétate d'ammonium à 30 %, présentent une excellente réactivité zinc vis à vis des solutions de polysulfures. L'étude cinétique de la sulfuration de Zn(OH)₂ permet d'envisager l'inertage de ce composé à 20 °C pour un temps de mise en contact de 1 heure. A ce stade, moins de 10 % du zinc total est mobilisé à chaud par CH₃COONH₄ à 30 %. Le bilan des quantités de polysulfures consommés et du taux de zinc solubilisé par ce réactif au cours du traitement n'est pas conforme à la stoechiométrie de la réaction de sulfuration. Ces résultats permettent d'envisager la formation d'une couche de ZnS couvrante à la surface de l'(hydr)oxyde ne permettant pas la poursuite de la réaction de sulfuration jusqu'à son terme mais conduisant toutefois à la stabilisation totale du résidu. Les premiers travaux réalisés dans ce sens laissent supposer l'existence d'une liaison forte entre le sulfure et l'(hydr)oxyde. Il convient toutefois de mener des investigations complémentaires sur ces phénomènes en faisant appel à des techniques de surface comme la mesure de potentiels Zêta, l'XPS....

Le suivi de l'évolution de la sulfuration, par diffraction des R.X, de l'hydroxyde de nickel par les polysulfures permet d'envisager la sulfuration totale de Ni(OH)₂ après 16 heures de traitement à froid. Cependant, compte tenu de l'oxydabilité de NiS au contact de l'oxygène aérien, parfaitement mis en évidence par des tests de lixiviation à l'eau, cette méthode apparaît peut adaptée au traitement de ce cation, puisqu'elle conduit au résultat inverse de celui souhaité, à savoir l'augmentation de la solubilité de Ni²⁺.

L'étude cinétique de la sulfuration de gâteaux d'hydroxydes métalliques vieillis issus des traitements de neutralisation à la chaux met en évidence le comportement différent du zinc présent dans ces résidus par rapport à celui observé pour l'étude de la sulfuration de Zn(OH)₂. Après 18 heures de sulfuration à froid du gâteau d'hydroxyde, 22 % du zinc est mobilisé en milieu acétate d'ammonium à 30 %, alors que pour ce même temps, dans le cas de Zn(OH)₂, la totalité du zinc est stabilisée. Une étude de la sulfuration menée à 70 °C permet d'abaisser la teneur en zinc mobilisable par l'acétate d'ammonium à environ 10 % sans pour autant permettre l'inertage total du résidu.

Ces résultats supposent la présence au sein du gâteau d'hydroxydes de composés de type polymétallique ($ZnFe_2O_4$, $Zn_xFe_{3-x}O_4$) qui présentent une réactivité différente vis à vis des polysulfures et du réactif lixiviant que l'(hydr)oxyde de zinc. Ces composés sont décrits dans la littérature et semblent apparaître principalement lors du vieillissement des mélanges issus de la coprécipitation des hydroxydes.

La sulfuration des pulpes résultant de la neutralisation à la chaux des effluents avant le passage au filtre presse permet d'envisager l'inertage total du résidu. Ce type d'opérations mené sur des mélanges fer - zinc montre, en effet, qu'après 1 heure de sulfuration à température ambiante, la totalité du zinc est insoluble en milieu acétate d'ammonium à 30 % alors que 80 % du zinc est mobilisé par ce réactif avant l'inertage. L'expérience réalisée sur un effluent industriel conduit à un résultat similaire.

Cette étude montre qu'il est possible d'inertier totalement un mélange d'hydroxydes métalliques dans des conditions relativement aisées et sans entraîner de modification importante dans les procédés physico-chimiques actuels de traitement des effluents liquides. Le gâteau issu du passage au filtre presse peut être considéré comme un déchet ultime et stocké en C.E.T de classe 1.

Une autre voie peut toutefois permettre la valorisation de ce déchet. En effet, des techniques de flottation doivent permettre de récupérer sélectivement le sulfure de zinc formé, débarrassant ainsi la matrice ferreuse de sa part polluante. Les produits obtenus pourraient dès lors être réorientés vers leurs filières de production (sidérurgie, industrie du zinc).

CHAPITRE 2

LIXIVIATION SELECTIVE DES FORMES MINERALOGIQUES DU ZINC DANS LES GATEAUX D'HYDROXYDES METALLIQUES

Le travail précédent a défini une nouvelle voie de stabilisation des boues d'hydroxydes métalliques, ce procédé présente l'avantage d'éviter l'augmentation du volume du déchet que provoque les procédés de solidification-stabilisation actuels (liants hydrauliques, vitrification et céramiques, encapsulation). Si ce procédé s'avère très efficace, il conduit toutefois dans les conditions actuelles au stockage du résidu en C.E.T (classe 1). Il se pose alors le problème des capacités d'accueil des sites spécialisés, de leur nombre et de leur localisation.

Face à ce constat, de nouvelles formes de traitements des effluents liquides minéraux doivent être envisagées. Le présent travail a pour objectif d'étudier quelques voies possibles.

L'étude proposée concerne une recherche et une mise en application de techniques de lixiviations chimiquement provoquées des différentes phases minéralogiques du zinc présentes dans ce déchet.

Par un choix de réactif conjuguant effet de pH et complexation, un grand nombre de ces formes minéralogiques peut être dissout tout en maintenant sous forme solide la matrice ferreuse. Une exploration préliminaire montre que des dissolutions sélectives de ce type pourraient conduire dans des conditions économiques raisonnables à la détoxification.

Nous effectuerons, dans un premier temps, une étude visant à sélectionner un certain nombre de réactifs de dissolution sélective en fonction des données thermodynamiques citées dans la littérature. Une approche expérimentale permettra de connaître les quantités d'hydroxyde de zinc solubilisées dans les différents milieux réactionnels retenus. C'est l'objet de la 1^{ère} partie.

La partie II propose de tester les réactifs lixivians sur des gâteaux d'hydroxydes métalliques synthétiques issus de la neutralisation à la chaux de mélanges fer et zinc. Ce travail permettra de définir des conditions opératoires précises permettant d'optimiser le processus de lixiviation.

La partie III permettra l'extension de cette étude à des déchets industriels.

PARTIE I

CHOIX DES REACTIFS DE DISSOLUTION SELECTIVE

I - Utilisation de thiosulfate comme ligand

A) Expression de la solubilité de l'hydroxyde de zinc en présence de thiosulfate

Les constantes thermodynamiques issues de la littérature permettent d'envisager de manière théorique la faisabilité des réactions de dissolution. Afin de contrôler si le thiosulfate représente un réactif de lixiviation intéressant pour l'hydroxyde de zinc, nous proposons de mener une approche fondamentale des phénomènes liés à ce ligand.

Le développement qui suit permet d'aboutir aux courbes de solubilité de l'hydroxyde de zinc dans le milieu complexant considéré. L'étude développée pour le thiosulfate pourra être étendue à n'importe quel autre ligand. Dans le cas du thiosulfate, les calculs seront entièrement détaillés. Par la suite, seules les courbes de solubilité seront présentées.

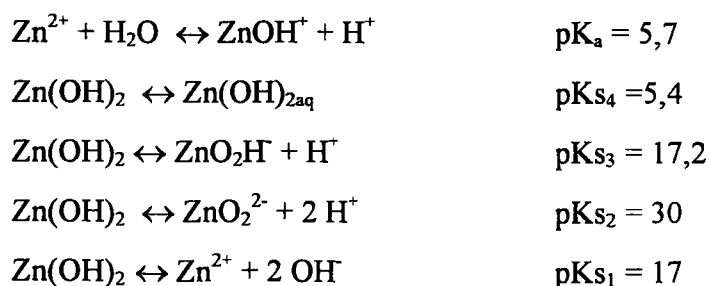
1) Calcul de $\alpha_{\text{Zn}(\text{OH})_i}$

Pour exprimer l'effet quantitatif des complexes formés avec OH^- sur un cation métallique en solution (indépendamment de la forme précipitée), on introduit une grandeur appelée coefficient de complexation $\alpha_{\text{M}(\text{OH})_i}$. Le calcul de la variable $\alpha_{\text{M}(\text{OH})_i}$ permet de déterminer la solubilité conditionnelle des ions métalliques dans le cas de composé insoluble de type hydroxyde ou oxyde en l'absence de réactif complexant. De ce fait, on tient compte uniquement des formes complexes hydroxyde.

Elle s'exprime par

$$S_M = [M] \cdot \alpha_{\text{M}(\text{OH})_i}$$

Les valeurs des constantes thermodynamiques données dans la littérature pour le zinc sont les suivantes [20] :



Le bilan de conservation de la matière permet d'écrire

$$|\text{Zn}^{\text{II}}| = |\text{Zn}^{2+}| + |\text{ZnOH}^+| + |\text{ZnO}_2\text{H}| + |\text{ZnO}_2^{2-}| + |\text{Zn(OH)}_2|_{\text{aq}}$$

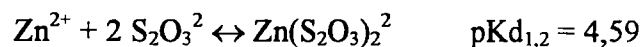
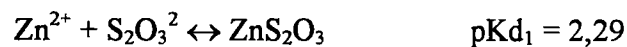
L'utilisation des équilibres décrits précédemment permet d'aboutir à la relation

$$|\text{Zn}^{\text{II}}| = |\text{Zn}^{2+}| \left[1 + \frac{10^{-5,7}}{|\text{H}^+|} + \frac{10^{-16,4}}{|\text{H}^+|^2} + \frac{10^{-28,3}}{|\text{H}^+|^3} + \frac{10^{-41}}{|\text{H}^+|^4} \right] = |\text{Zn}^{2+}| \cdot \alpha_{\text{Zn(OH)}}$$

$$\text{soit } \alpha_{\text{Zn(OH)}} = 1 + \frac{10^{-5,7}}{|\text{H}^+|} + \frac{10^{-16,4}}{|\text{H}^+|^2} + \frac{10^{-28,3}}{|\text{H}^+|^3} + \frac{10^{-41}}{|\text{H}^+|^4}$$

2) Calcul de $\alpha_{\text{ZnS}_2\text{O}_3}$

La présence en solution d'un ligand L autre que OH⁻ possédant un pouvoir complexant vis-à-vis du cation métallique a un effet solubilisant plus ou moins important selon la stabilité du complexe qui se forme. Les valeurs des constantes de dissociation des complexes $\text{Zn(S}_2\text{O}_3)_x$ ^{2-x} données ci-dessous permettent de calculer le coefficient de complexation $\alpha_{\text{ZnS}_2\text{O}_3}$.



Nous pouvons écrire conformément à la loi de conservation de la matière :

$$|\text{Zn}^{\text{II}}| = |\text{Zn}^{2+}| + |\text{ZnS}_2\text{O}_3| + |\text{Zn(S}_2\text{O}_3)_2|$$

Soit en considérant les constantes de dissociation des complexes engagés :

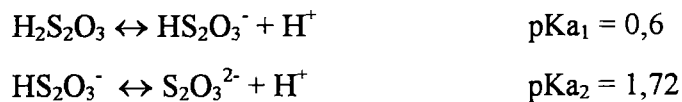
$$|\text{Zn}^{\text{II}}| = |\text{Zn}^{2+}| \left[1 + \frac{|\text{S}_2\text{O}_3^{2-}|}{10^{-2,29}} + \frac{|\text{S}_2\text{O}_3^{2-}|^2}{10^{-4,59}} \right] = |\text{Zn}^{2+}| \cdot \alpha_{\text{ZnS}_2\text{O}_3}$$

$$\text{avec } \alpha_{\text{ZnS}_2\text{O}_3} = 1 + \frac{|\text{S}_2\text{O}_3^{2-}|}{10^{-2,29}} + \frac{|\text{S}_2\text{O}_3^{2-}|^2}{10^{-4,59}}$$

Les concentrations des ligands indiquées correspondent à du thiosulfate libre. Il convient dès lors de déterminer l'évolution de la concentration en thiosulfate non protoné en fonction du pH.

3) Influence du pH sur le ligand thiosulfate

L'étude bibliographique a permis d'obtenir les constantes d'acidité de l'acide thiosulfurique [20]



La conservation de la matière permet d'écrire :

$$|\text{S}_2\text{O}_3^{2-}|_{\text{total}} = |\text{S}_2\text{O}_3^{2-}| + |\text{HS}_2\text{O}_3^-| + |\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3|$$

soit en tenant compte des K_a de l'acide thiosulfurique :

$$|\text{S}_2\text{O}_3^{2-}|_{\text{total}} = |\text{S}_2\text{O}_3^{2-}| \left[1 + \frac{|\text{H}^+|}{10^{-0,6}} + \frac{|\text{H}^+|^2}{10^{-2,32}} \right]$$

et de ce fait

$$|\text{S}_2\text{O}_3^{2-}| = \frac{|\text{S}_2\text{O}_3^{2-}|_{\text{total}}}{1 + \frac{|\text{H}^+|}{10^{-0,6}} + \frac{|\text{H}^+|^2}{10^{-2,32}}}$$

Cette expression ajoutée à celles développées précédemment permet de définir l'expression générale de la solubilité de l'hydroxyde de zinc en fonction de pH dans une solution de thiosulfate.

4) Solubilité de l'hydroxyde de zinc en milieu thiosulfate en fonction du pH

Le bilan de conservation du zinc en présence du ligand thiosulfate est donné par la relation :

$$|\text{Zn}^{\text{II}}| = |\text{Zn}^{2+}| + |\text{ZnS}_2\text{O}_3| + |\text{Zn}(\text{S}_2\text{O}_3)_2| + |\text{Zn}^{2+}| + |\text{ZnOH}^+| + |\text{ZnO}_2\text{H}^-| + |\text{ZnO}_2^{2-}| + |\text{Zn}(\text{OH})_2|_{\text{aq}}$$

Si l'on tient compte des expressions de $\alpha_{\text{ZnS}_2\text{O}_3}$, $\alpha_{\text{Zn}(\text{OH})_i}$ et $|\text{S}_2\text{O}_3^{2-}|$ calculées précédemment on peut écrire :

$$|\text{Zn}^{\text{II}}| = |\text{Zn}^{2+}| [\alpha_{\text{ZnS}_2\text{O}_3} + \alpha_{\text{Zn}(\text{OH})_i} - 1] \quad \text{avec} \quad K_s = |\text{Zn}^{2+}| \cdot |\text{OH}^-|^2 = 10^{-17}$$

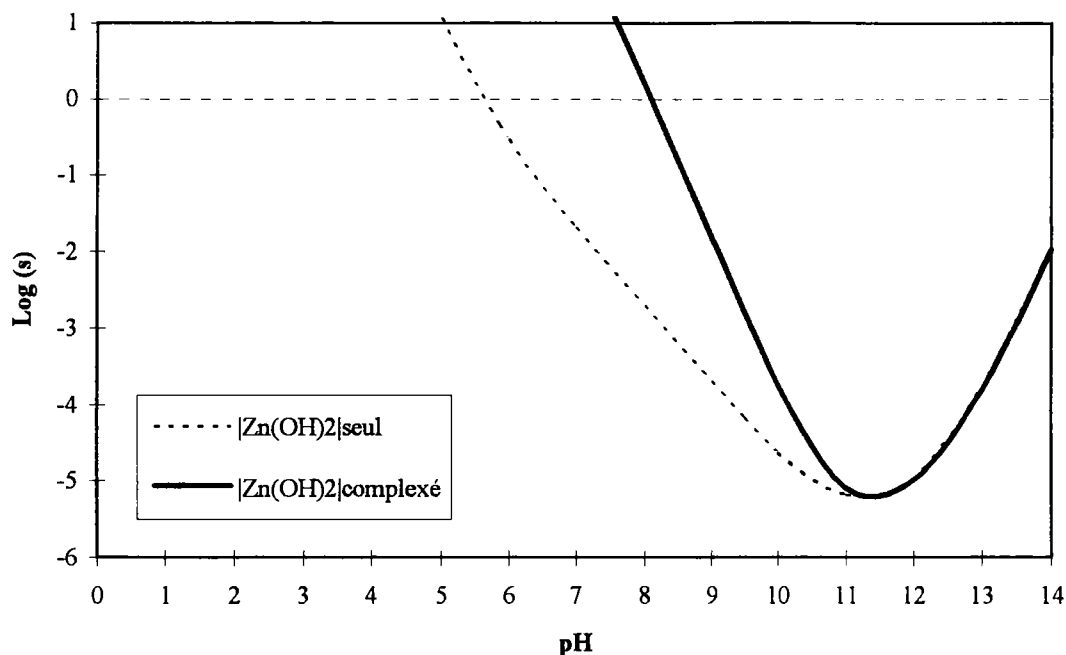
soit

$$|\text{Zn}^{\text{II}}| = 10^{11} \cdot |\text{H}^+|^2 \cdot [\alpha_{\text{ZnS}_2\text{O}_3} + \alpha_{\text{Zn}(\text{OH})_i} - 1]$$

5) Tracé théorique de la courbe de solubilité de $Zn(OH)_2$ en milieu thiosulfate

La figure 2.I.1 représente la courbe de solubilité de $Zn(OH)_2$ en présence de thiosulfate de sodium 2 M. On constate une augmentation significative de la solubilité dans ce milieu par rapport à la solubilité de ce même composé dans l'eau.

Figure 2.I.1 : Courbe de solubilité théorique de $Zn(OH)_2$ en présence de thiosulfate 2 M



Afin de vérifier la validité de ce développement, il convient de réaliser une approche expérimentale du comportement de $Zn(OH)_2$ en présence de thiosulfate. Le travail qui suit décrit les différents protocoles opératoires envisagés et apporte des éléments de réponse permettant d'améliorer par la suite le réactif de dissolution sélective.

B) Approche expérimentale

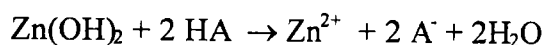
1) Protocole opératoire

On sature un volume de 40 ml d'une solution de thiosulfate de sodium à 2 M par de l'hydroxyde de zinc fraîchement préparé.

L'ensemble est agité à la température ambiante de 20 °C sur agitateur magnétique pendant une heure, durée suffisante pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Le mélange est alors filtré. Les quantités de zinc solubilisées sont déterminées par un dosage volumétrique de complexométrie à l'EDTA.

2) Résultat et discussion

La concentration en zinc déterminée dans le filtrat est de $2,5 \cdot 10^{-2}$ M pour une valeur de pH mesurée de 8,5. Pour ces mêmes conditions de milieu, la courbe théorique définie précédemment permet de déterminer une concentration assez proche de l'ordre de 0,1 M. Ces valeurs sont nettement supérieures au 10^{-6} M déterminée théoriquement pour ce même pH dans l'eau pour la solubilité de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ seul. Ces résultats montrent que le caractère complexant du thiosulfate permet d'augmenter de manière significative la solubilité de l'hydroxyde de zinc. Cette solubilité reste toutefois encore faible pour pouvoir envisager une lixiviation d'hydroxydes métalliques zincifères. Si on considère le caractère basique de l'hydroxyde de zinc, il peut être judicieux d'envisager un réactif supplémentaire développant des propriétés acide (HA) et susceptible de réagir avec $\text{Zn}(\text{OH})_2$ selon



Cet acide ne peut en aucun cas être un acide trop fort ($\text{pK}_a < 6$) sans quoi il provoquerait la solubilisation de la matrice d'hydroxyde de fer. Notre choix s'est donc porté sur le cation ammonium ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ $\text{pK}_a = 9,25$).

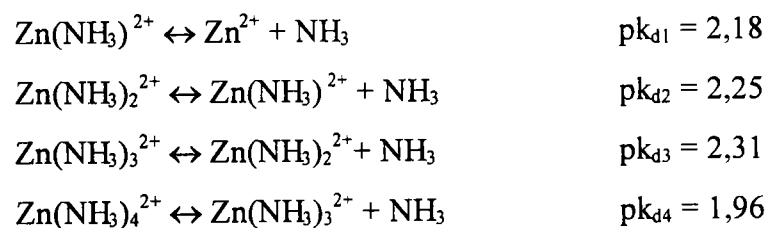
Dans ce sens, nous proposons de réaliser une étude sur la réactivité de solutions de chlorure d'ammonium afin de contrôler que ce cation développe réellement des propriétés solubilisantes vis-à-vis de l'hydroxyde de zinc.

II - Caractère lixiviant de l'ion ammonium

A) Aspect théorique

1) Situation du problème

L'ammonium est un cation possédant des propriétés acides ($pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,25$) et susceptible de réagir sur les hydroxydes métalliques en entraînant la formation de différentes formes solubles du zinc. L'apparition d'ammoniaque résultant de la réaction acido-basique entre l'ammonium et $Zn(OH)_2$ doit permettre d'envisager la formation de complexes amines. En effet, cet anion possède vis-à-vis du zinc des propriétés complexantes que traduisent les équilibres suivants [14] :



La formation de ces complexes est directement liée à la valeur de pNH_3 . Le diagramme de prédominance des complexes amines du zinc représenté sur la figure 2, tracé à l'aide des données thermodynamiques précédentes, donne accès à la répartition des différentes espèces du zinc en fonction de pNH_3 . On constate que, pour une gamme étendue de pNH_3 comprise entre 0 et 4, aucune des formes complexées du zinc n'existe majoritairement en solution.

Figure 2.I.2 : Diagramme de prédominance des complexes ammines du zinc

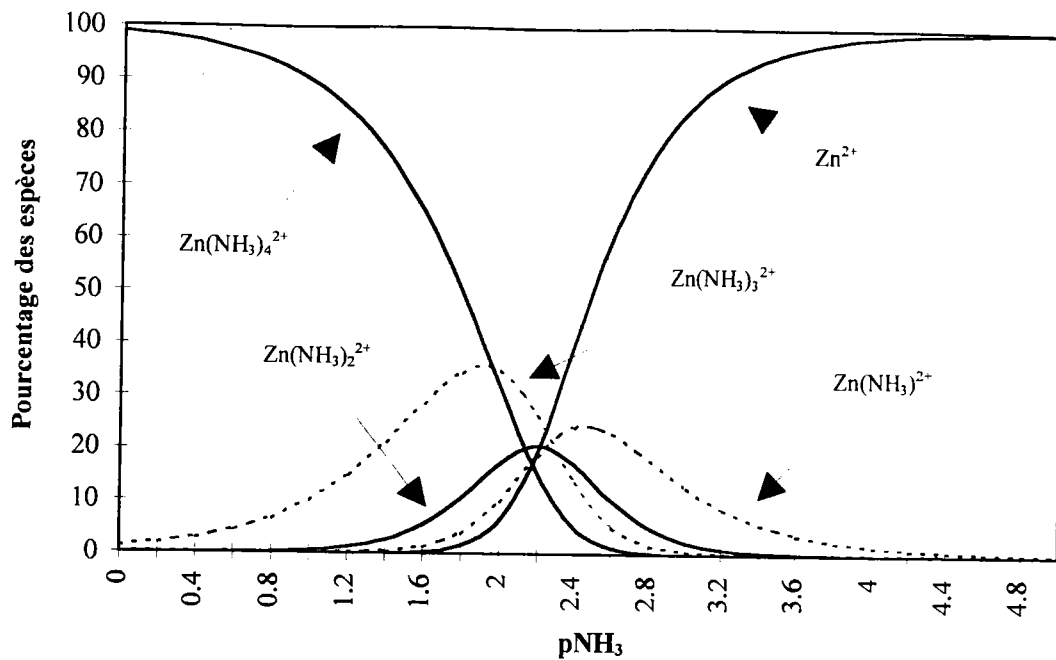
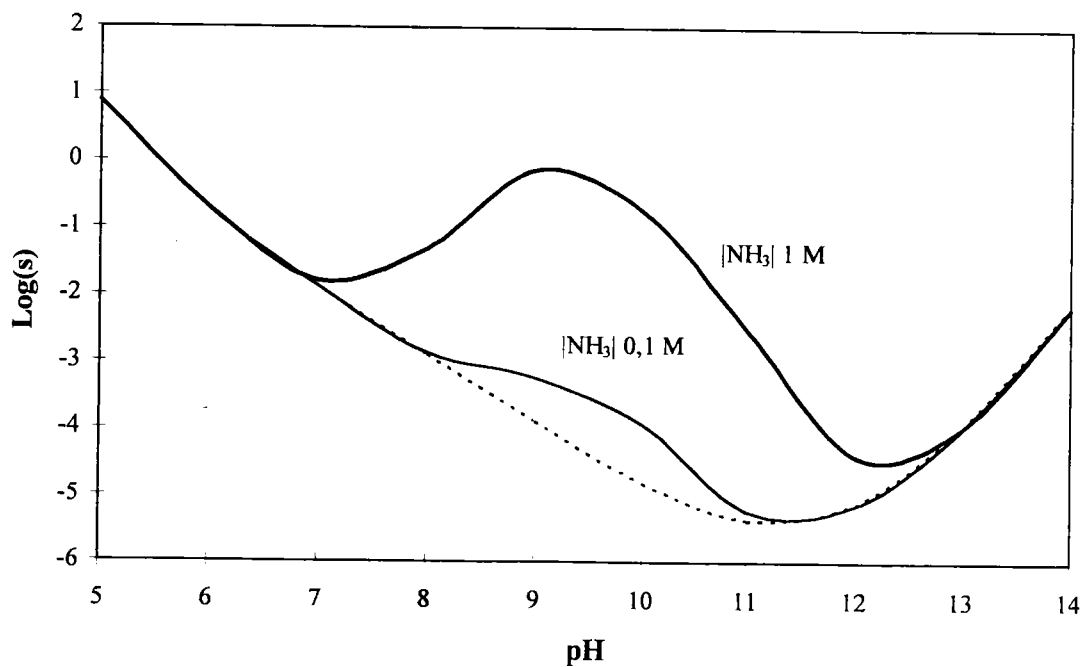


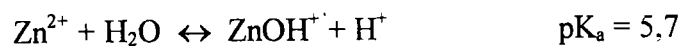
Figure 2.I.3 : Diagramme de solubilité en fonction du pH du zinc en milieu ammoniacal



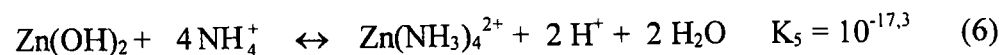
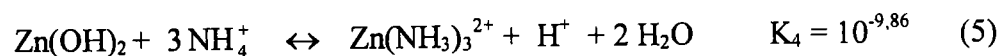
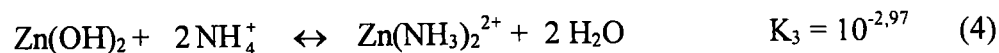
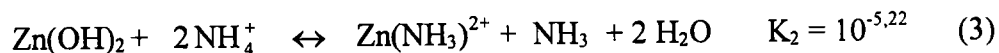
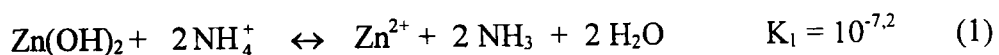
La figure 2.I.3 représente le diagramme de solubilité théorique, que nous avons établi, de l'hydroxyde de zinc en fonction du pH dans une solution d'ammoniacale. Pour des concentrations variables de ce ligand, on observe une augmentation significative de la solubilité de ce composé pour une gamme de pH s'étalant de 7 à 13. Dans ce sens, il apparaît clair que la formation d'ammoniacale va accroître la quantité de zinc solubilisé lors des opérations de lixiviation de $Zn(OH)_2$ par l'ammonium. Le développement théorique qui suit explicite les réactions engagées pour la solubilisation de $Zn(OH)_2$ par une solution d'ammonium et tente de prévoir les quantités de zinc susceptibles d'être dissoutes .

Signalons que les réactions décrites ne tiennent pas compte de la formation de $Zn(OH)_3^-$ et $Zn(OH)_4^{2-}$. On peut en effet considérer que ces espèces sont négligeables dans le bilan du zinc solubilisé compte tenu des pH qui délimitent leurs domaines d'existence et qui sont très éloignés de celui de notre étude.

Compte tenu de cette restriction, les valeurs des constantes thermodynamiques [14-20] du zinc que nous utiliserons dans les calculs sont les suivantes :



2) Bilan des réactions engendrées par la présence de l'ion ammonium



Les constantes de ces réactions ont été calculées à partir des données thermodynamiques issues de la littérature [3, 14, 20].

La formation d'ammoniaque est régie par les réactions engendrant la solubilisation de l'hydroxyde de zinc. De ce fait, l'ammoniaque libre peut être explicité à partir des réactions (1), (2) et (3) par la relation

$$[\text{NH}_3] = 2 [\text{Zn}^{2+}] + [\text{ZnOH}^+] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] \quad (7)$$

D'autre part, la conservation de la matière permet d'écrire :

$$[\text{NH}_4^+]_{\text{total}} = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] + 2 [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + 3 [\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + 4 [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \quad (8)$$

Les constantes issues des équilibres (1), (2), (3), (4), (5) et (6) sont alors introduites dans les relations (7) et (8) et permettent d'aboutir à deux équations distinctes dont les inconnues sont $[\text{NH}_4^+]$ et $[\text{NH}_3]$ soit

$$[\text{NH}_3] = f_1([\text{NH}_4^+]) \text{ et } [\text{NH}_3] = f_2([\text{NH}_4^+], [\text{NH}_4^+]_{\text{total}}).$$

La résolution de ces équations pour différentes concentrations en NH_4Cl total donne accès aux valeurs de $[\text{NH}_4^+]$ et $[\text{NH}_3]$ résiduels ainsi qu'à la répartition des différentes formes du zinc solubilisé.

Le zinc total solubilisé est exprimé par la relation :

$$[\text{Zn}^{\text{II}}] = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{ZnOH}^+] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \quad (9)$$

Le tableau 2.I.1 donne les résultats issus de ces calculs pour des concentrations initiales en chlorure d'ammonium allant de 1 M à 6 M.

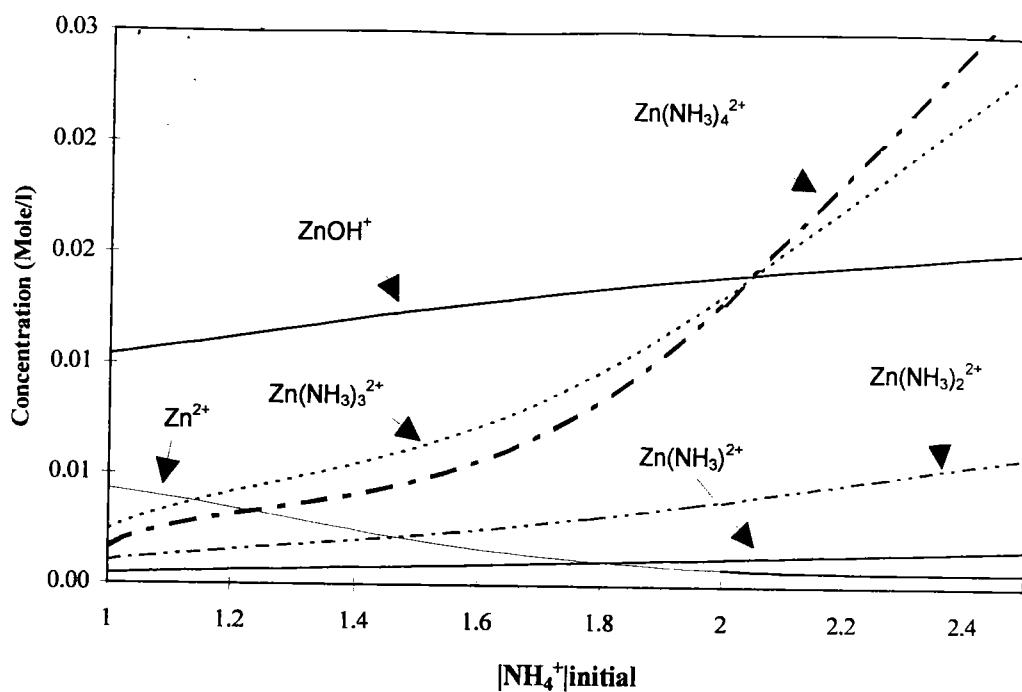
Tableau 2.I.1 : Répartition des différentes formes du zinc dans une solution de NH₄Cl (*)

$ \text{NH}_4^+ _{\text{total}}$	1	2	4	6
$ \text{NH}_4^+ $	0,97	1,88	3,43	4,64
$ \text{NH}_3 $	$1,17 \cdot 10^{-2}$	$1,68 \cdot 10^{-2}$	$2,37 \cdot 10^{-2}$	$2,84 \cdot 10^{-2}$
$ \text{Zn}^{2+} $	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$7,85 \cdot 10^{-4}$	$1,31 \cdot 10^{-3}$	$1,67 \cdot 10^{-3}$
$ \text{ZnOH}^+ $	$1,04 \cdot 10^{-2}$	$1,40 \cdot 10^{-2}$	$1,81 \cdot 10^{-2}$	$2,05 \cdot 10^{-2}$
$ \text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+} $	$4,80 \cdot 10^{-4}$	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$2,98 \cdot 10^{-3}$	$4,56 \cdot 10^{-3}$
$ \text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+} $	$1,01 \cdot 10^{-3}$	$3,80 \cdot 10^{-3}$	$1,26 \cdot 10^{-2}$	$2,30 \cdot 10^{-2}$
$ \text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+} $	$2,43 \cdot 10^{-3}$	$1,31 \cdot 10^{-2}$	$6,10 \cdot 10^{-2}$	0,134
$ \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} $	$1,64 \cdot 10^{-3}$	$1,27 \cdot 10^{-2}$	$8,36 \cdot 10^{-2}$	0,219
$\text{Zn}^{(\text{II})}_{\text{total}}$	$1,64 \cdot 10^{-2}$	$4,57 \cdot 10^{-2}$	0,18	0,40
pH théorique	7,28	7,15	7,06	6,98

(*) Toutes les valeurs de ce tableau sont données en Moles / l

La figure 2.I.4 représente les concentrations respectives des différentes espèces du zinc pour des concentrations en ammonium comprises entre 1 M et 2,5 M. Elle montre que, pour une concentration initiale en NH₄Cl inférieur à 2 M, ZnOH⁺ prédomine, après quoi les complexes amines Zn(NH₃)₃²⁺ et Zn(NH₃)₄²⁺ sont les espèces majoritaires du zinc en solution.

Figure 2.I.4 : Diagramme de répartition des différentes espèces du zinc en milieu NH_4Cl



Cette approche théorique met en évidence que la réaction de solubilisation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ par le cation ammonium est possible et qu'elle fait intervenir des réactions acido-basiques générant de l'ammoniaque, molécule qui possède des propriétés complexantes vis-à-vis de Zn^{2+} . Il s'en suit l'apparition de formes solubles de type $\text{Zn}(\text{NH}_3)_x^{2+}$. Les valeurs théoriques issues des calculs précédents montrent que la dissolution est fortement influencée par la formation de ces complexes amines, particulièrement pour des concentrations en chlorure d'ammonium supérieures à 2 M.

B) Etude expérimentale

Afin de confirmer la validité du développement théorique, une détermination expérimentale de l'évolution de la solubilité de $Zn(OH)_2$ en fonction de la concentration en NH_4^+ est effectuée.

1) Mode opératoire

Les solutions de chlorure d'ammonium ont été obtenues par dissolution du sel correspondant dans des volumes adéquats d'eau permutée.

On sature 40 ml de la solution lixiviante de concentration connue par de l'hydroxyde de zinc. L'ensemble est alors agité durant 1 heure à la température de 20 °C afin d'atteindre l'équilibre liquide-solide. Ce mélange est filtré et le zinc solubilisé est dosé par DPP.

2) Résultats et discussion

Les valeurs expérimentales obtenues pour différentes concentrations en chlorure d'ammonium sont confrontées aux valeurs théoriques dans le tableau 2.I.2.

Tableau 2.I.2 : Solubilité de $Zn(OH)_2$ en milieu chlorure d'ammonium

Concentration en NH_4Cl (moles / litre)	$[Zn^{II}]$ (moles / litre)		$[Zn^{II}]$ (g / litre)
	expérimentale	théorique	expérimentale
1	0,0260	0,0164	1,67
2	0,102	0,0457	6,70
4	0,121	0,180	7,93
6	0,270	0,400	17,65

Remarque : Pour l'étude théorique, nous avons considéré que l'activité est égale à la concentration. Il est bien entendu que cette approximation n'est plus valable pour des milieux fortement concentrés en NH_4Cl . Nous observons d'ailleurs une dérive importante entre les valeurs théoriques et expérimentales pour des concentrations croissantes en réactif lixiviant. L'objectif de cette étude était simplement de définir les réactions mises en place et de donner un ordre de grandeur sur les quantités de zinc solubilisables. Nous pensons avoir atteint cet objectif et contribué à une meilleure compréhension des phénomènes engagés.

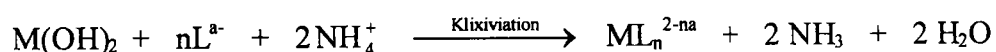
L'analyse des résultats expérimentaux donnés dans le tableau 2.I.2 montre une augmentation importante de la solubilité de l'hydroxyde de zinc pour des concentrations croissantes en NH_4Cl comme le prévoyaient les résultats théoriques. Le caractère acide de NH_4^+ conjugué aux propriétés complexantes des différents ligands utilisés doit permettre d'accroître considérablement la solubilité de l'hydroxyde de zinc. L'intérêt d'utiliser ce cation dans les processus de dissolution sélective semble dès lors confirmé, d'autant plus que sa base conjuguée NH_3 développe des propriétés complexantes favorables à la dissolution d'hydroxydes dont le cation forme des complexes ammines (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ...).

III - Utilisation du thiosulfate d'ammonium comme réactif lixiviant

L'influence de l'ammonium en tant que donneur de proton dans les réactions de dissolution a été clairement mise en évidence dans l'étude précédente. Pour cette raison, son intervention combinée à celle du ligand thiosulfate va être étudiée dans le travail qui suit. Nous nous attacherons à calculer préalablement les constantes thermodynamiques absolues des réactions sans pour autant chercher à modéliser rigoureusement les phénomènes de dissolution.

A) Approche théorique - Calcul des constantes des réactions

La réaction engendrée par une solution de ligand L^{a-} en présence d'ions ammonium est donnée par la réaction



La constante K peut être calculée grâce aux constantes thermodynamiques données dans la littérature. La constante d'acidité du couple NH_4^+ / NH_3 est égale à $10^{-9,2}$ et la constante de solubilité absolue de $Zn(OH)_2$ est égale à 10^{-17} .

Notons que la formation de complexes amines du zinc n'est pas considérée dans le bilan de cette réaction et dans l'étude qui suit bien que les constantes de dissociation de ses complexes soient proches de ceux du thiosulfate. Leur prise en compte ne pourraient toutefois qu'améliorer les valeurs des constantes de solubilité.

L'équation de bilan de la réaction de solubilisation de l'hydroxyde de zinc en absence d'ammonium est la suivante :



$$\text{avec } K_{\text{ligand}} = \frac{|\text{Zn}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}| |\text{OH}^-|^2}{|\text{S}_2\text{O}_3^{2-}|^2}$$

Si on écrit la réaction globale correspondant à la dissolution d'hydroxyde de zinc en milieu thiosulfate d'ammonium, on obtient :



Soit

$$K_{\text{lixiviation}} = \frac{|\text{Zn}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}| |\text{NH}_3|^2}{|\text{S}_2\text{O}_3^{2-}|^2 |\text{NH}_4^+|^2} = K_{\text{ligand}} \times 10^{9.6}$$

Dans le cas du thiosulfate, les calculs conduisent à :

$$K_{\text{ligand}} = 1,23 \cdot 10^{-12}$$

$$K_{\text{lixiviation}} = 3,89 \cdot 10^{-3}$$

La constante $K_{\text{lixiviation}}$ de cette réaction est considérablement augmentée en présence d'ammonium ce qui doit favoriser la solubilisation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

B) Etude expérimentale - Solubilité de $Zn(OH)_2$

Le travail qui suit va nous permettre de déterminer expérimentalement la quantité maximale d'hydroxyde de zinc solubilisable dans des solutions de thiosulfate d'ammonium de concentrations variables.

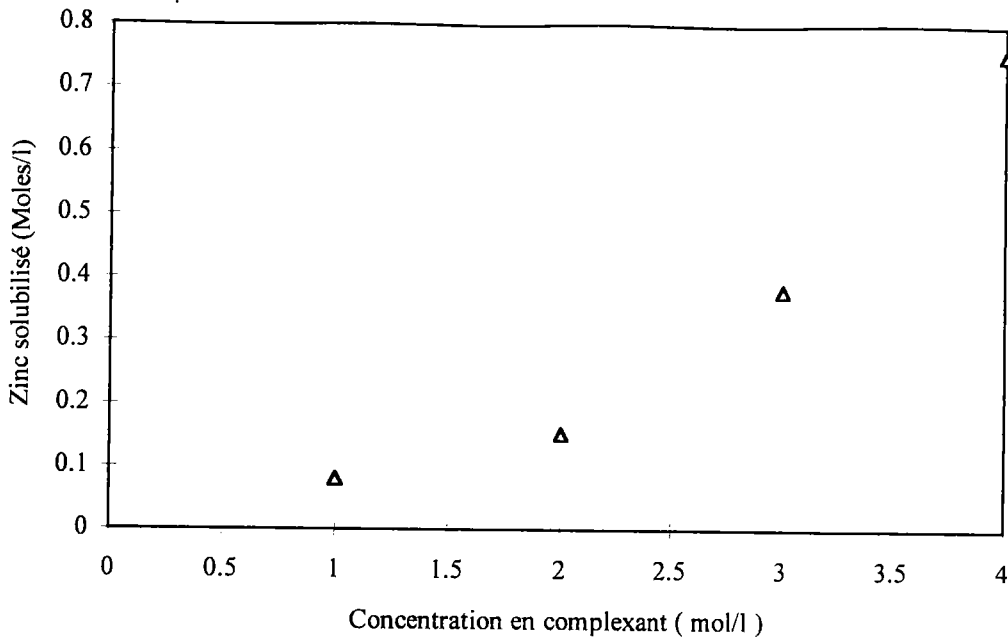
1) Protocole expérimentale

Des masses connues de $Zn(OH)_2$ sont additionnées dans 40 ml de thiosulfate d'ammonium jusqu'à atteindre la limite de solubilité de l'hydroxyde métallique. Le mélange est alors agité durant 1 heure. La solution est alors filtrée afin d'éliminer l'excès de solide et le filtrat est récupéré dans une fiole puis complétée à 50 ml. La concentration en Zn^{2+} est déterminée par un dosage complexométrique à l'EDTA. Une étude préalable a montré que ce dosage est quantitatif en présence de thiosulfate d'ammonium.

2) Résultats et discussion

Ce travail réalisé pour différentes concentrations du réactif de lixiviation permet de tracer la courbe représentée sur la figure 2.I.5 qui exprime la solubilité de $Zn(OH)_2$ en fonction de la concentration en thiosulfate d'ammonium. Ce graphe met en évidence l'augmentation importante de la solubilité de l'hydroxyde de zinc pour des concentrations croissantes du réactif de lixiviation sélective. Cette évolution n'est toutefois pas linéaire et la quantité de zinc solubilisé passe de 0.1 M à 0.8 M lorsque la concentration en thiosulfate d'ammonium passe de 1 M à 4 M. Une mesure du pH effectuée dans le mélange pour la solution de 2 M donne une valeur de 7.

Figure 2.I.5 : Solubilité expérimentale de Zn(OH)₂ en fonction de la concentration en thiosulfate d'ammonium



Si on confronte les valeurs obtenues pour les opérations de lixiviation par le thiosulfate de sodium, le chlorure d'ammonium et le thiosulfate d'ammonium représentées dans le tableau 2.I.3, on observe une nette augmentation de la solubilité de Zn(OH)₂ pour le mélange (NH₄)₂S₂O₃. De manière à pouvoir comparer directement les résultats, les concentrations choisies sont de 4 M en ammonium et de 2 M en thiosulfate.

Tableau 2.I.3 : Solubilité de l'hydroxyde de zinc dans différents milieux réactionnels.

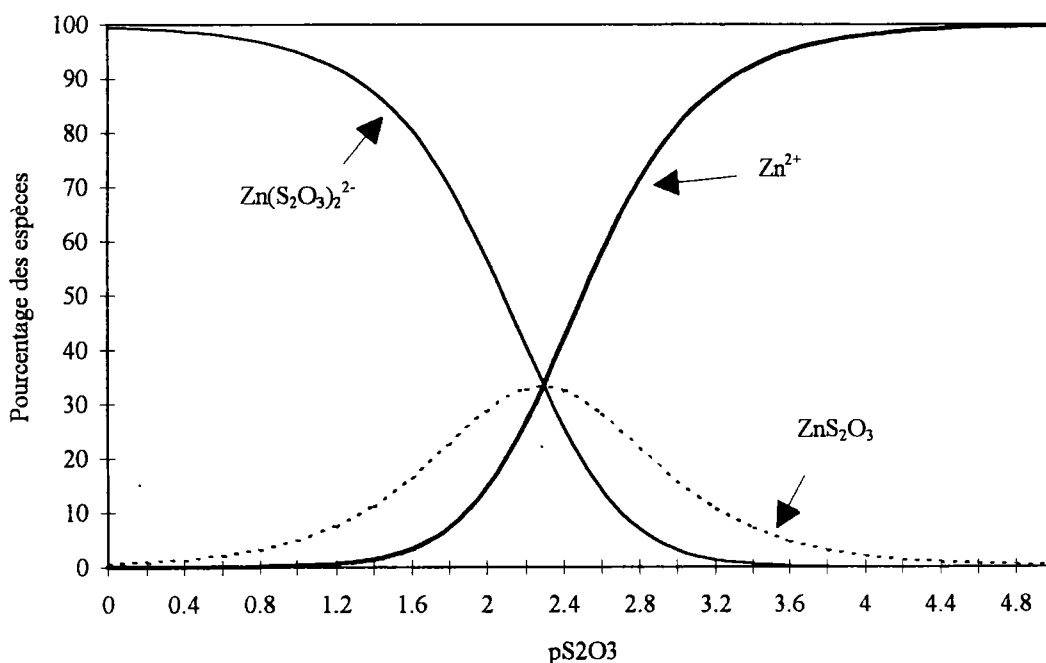
Réactifs lixivians	Concentrations (Moles/l)	Solubilité de Zn(OH) ₂ (Moles/l)
NH ₄ Cl	4	0,121
Na ₂ S ₂ O ₃	2	2,5 10 ⁻²
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃	2	0,151

Le zinc solubilisé est présent sous différentes formes : zinc libre, hydroxo-complexes, complexes amines, ou complexes de type Zn(S₂O₃)_i²⁻²ⁱ avec i = 1 ou 2. Si la concentration élevée en thiosulfate permet d'envisager la formation prépondérante des complexes de type Zn(S₂O₃)_i²⁻²ⁱ, il n'est pas exclu que des complexes amines du zinc puissent se former.

En effet, si on considère les valeurs très proches des constantes de dissociation des complexes du zinc qui se forment avec le thiosulfate et l'ammoniaque, nous pouvons envisager un équilibre entre ces différentes espèces conduisant à un mélange complexe de ces différentes formes.

Nous représentons à titre indicatif sur la figure 2.I.6 le diagramme de prépondérance des complexes $Zn(S_2O_3)_i^{2-2i}$

Figure 2.I.6 : Diagramme de répartition des complexes thiosulfates du zinc



C) Comportement de l'hydroxyde ferrique vis-à-vis du thiosulfate d'ammonium

Une étude quantitative a été menée sur une boue mixte d'hydroxyde de fer(III) et d'hydroxyde de zinc (II) fraîchement précipitée, afin de tester la sélectivité de la dissolution, en vérifiant que les différents complexants utilisés ne solubilisent pas de trop grandes quantités de fer.

1) Mode opératoire

100 mg du mélange hydroxyde de fer (III) - hydroxyde de zinc (II) sont soumis, sous agitation mécanique, à l'action de 10 ml de thiosulfate d'ammonium à 2 M. Après une heure de lixiviation à température ambiante, le mélange est filtré. L'éventuelle présence de fer en solution est vérifiée par absorption atomique sur le filtrat limpide.

2) Résultat

La présence de fer solubilisé n'a pas été détectée dans le filtrat issu de cette lixiviation par la méthode analytique utilisée, nous pouvons donc admettre que sa concentration est inférieure au ppm. Ce résultat montre l'excellente sélectivité du thiosulfate d'ammonium qui conserve intacte la matrice ferrique.

D) Discussion

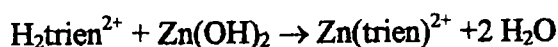
Ce travail montre l'influence favorable de l'ion ammonium dans les opérations de dissolution de l'hydroxyde de zinc. Il ne fait aucun doute que le caractère acide de ce cation est responsable de la consommation des groupements hydroxydes qui vient en complément à la formation du complexe du zinc. En conséquence, l'utilisation de réactifs possédant des espèces acides susceptibles de réagir avec les groupes OH⁻ de l'hydroxyde apparait nécessaire pour envisager la dissolution de quantité importante de zinc. D'autre part, le caractère insoluble de l'hydroxyde ferrique dans le milieu lixiviant permet d'envisager l'extension de ce procédé à des boues d'hydroxydes métalliques issus des traitements de neutralisation des effluents industriels. C'est dans cette optique de sélectivité que nous proposons de poursuivre notre recherche de réactifs de dissolution sélective. Signalons que le thiosulfate d'ammonium peut entraîner la dissolution de certaines formes minéralogiques du calcium compte tenu de la constante de complexation du thiosulfate avec Ca²⁺ : $Ca^{2+} + S_2O_3^{2-} \rightarrow CaS_2O_3$ pK_d = 1,91 [14]

IV - Etude de la triéthyltétramine (trien) : $C_6H_{18}N_4$

Nous avons vu précédemment que la présence au sein de la solution lixiviante d'une espèce possédant des propriétés acides est un facteur déterminant dans le processus de solubilisation de l'hydroxyde de zinc. Cette constatation peut-être extrapolée à tous les autres hydroxydes métalliques. Dans ce sens, il peut sembler intéressant de mettre à profit les propriétés acides de certains ligands qui jouent alors le double de rôle de complexant et de donneur de protons.

A) Approche théorique

La triéthyltétramine est un anion possédant 4 fonctions acides dont les 2 dernières respectivement de 9,2 et 9,9 permettent d'assimiler le comportement de la forme $H_2\text{trien}^{2+}$ à celle de l'ion ammonium. La réaction qui peut-être envisagée pour ce type de réactif est représentée par l'équilibre :



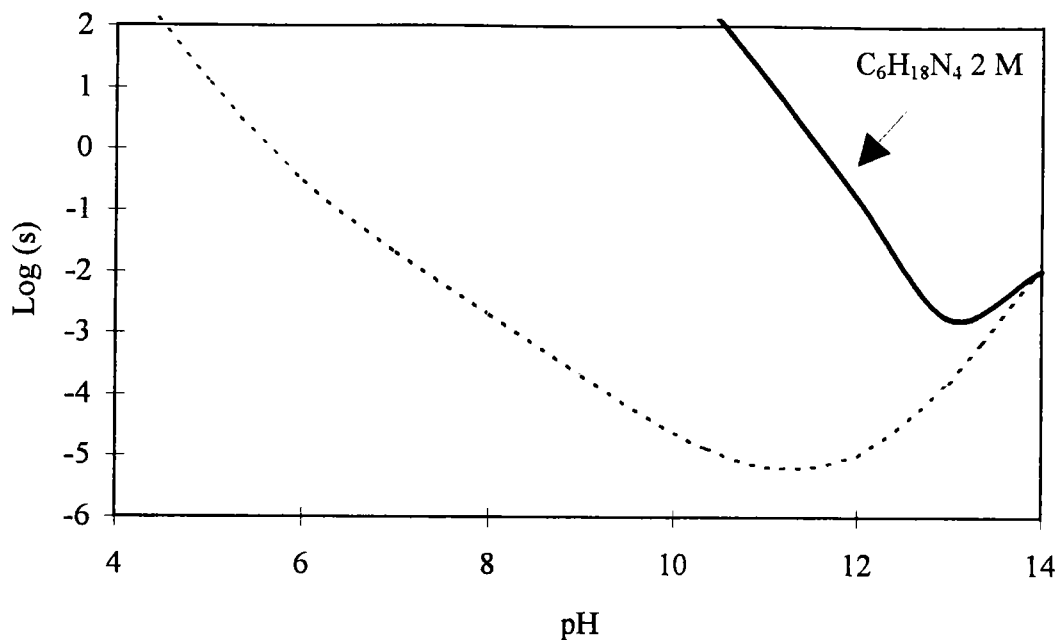
Le tableau 2.I.4 indique les valeurs bibliographiques de différentes constantes relatives aux équilibres engageant le triéthyltétramine.

Tableau 2.I.4 : Données thermodynamiques du ligand triéthyltétramine [22]

Ligand	Formules	Constantes d'acidités	Constante de dissociation pK_d			
			Ca^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Zn^{2+}
triéthyltétramine (ou trien)	$C_6H_{18}N_4$	$pK_{a1} = 9,9$ $pK_{a2} = 9,2$ $pK_{a3} = 6,7$ $pK_{a4} = 3,3$	négl.	7,8	21,8	11,9

Ces données nous permettent de tracer théoriquement le diagramme de solubilité en fonction du pH de cette espèce en procédant à un développement similaire à celui mené précédemment pour le thiosulfate.

Figure 2.I.7 : Courbe de solubilité de $Zn(OH)_2$ en présence de triéthylènetétramine



On observe une augmentation significative de la solubilité de $Zn(OH)_2$ en présence du ligand sur un large domaine de pH. Cette courbe théorique montre que pour des pH de l'ordre de 9, le zinc n'existe pas sous forme d'hydroxyde dans une solution à 2 M en triéthylènetétramine.

B) Etude expérimentale de la solubilité de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ en fonction de la concentration en triéthylènetétramine

Le travail qui suit va nous permettre de déterminer, de manière similaire à l'étude du thiosulfate d'ammonium, l'évolution de la quantité d'hydroxyde de zinc solubilisable dans des solutions de triéthylènetétramine de concentrations variables.

La préparation du réactif de dissolution sélective consiste à protonner le ligand par ajout d'acide chlorhydrique jusqu'à atteindre majoritairement la forme $\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_4^{2+}$.

1) Préparation du réactif de lixiviation

Le suivi pHmétrique du dosage d'une solution de triéthylènetétramine (qualité technique 60 % Aldrich) par une solution titrante d'acide chlorhydrique est représenté sur la figure 2.I.8. Les troisième et quatrième constantes d'acidité données respectivement à 9,2 et 9,9 ne sont pas directement accessibles d'après ce dosage. Le premier saut de pH que nous observons à un volume de 5,9 ml est significatif de la présence majoritaire de la forme $\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_4^{2+}$ au sein de la solution. L'apparition d'un deuxième saut à 8,3 ml et d'un troisième à 10,25 ml indiquent la formation successive de $\text{C}_6\text{H}_{21}\text{N}_4^{3+}$ et $\text{C}_6\text{H}_{22}\text{N}_4^{4+}$. Pour ces deux sauts, les pH aux demi-équivalences sont proches des valeurs des pKa de 6,7 et 3,3 données dans la littérature.

Le volume équivalent V_4 correspondant à la protonation de toutes les formes basiques du produit permet de calculer une concentration en triéthylènetétramine de 5 M. Cette valeur n'est pas en accord avec celles fournies par le fabricant qui est de 4 M (60 % en masse de $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4$). La pureté de ce produit permet d'envisager que dans les 40 % de formes autres que celle de la trien, certaines possèdent un caractère basique responsable de la consommation d'une quantité excédentaire de HCl.

Compte tenu de ces résultats, la protonation de la trien se fera par ajout d'acide chlorhydrique jusqu'au saut de pH représenté sur la figure 2.I.8 par le volume V_3 . A ce stade, la forme prédominante de la trien est $\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_4^{2+}$.

Une étude en chromatographie en phase gazeuse couplée à une détection de masse n'a pas permis de déterminer la nature exacte de ces espèces. On peut penser qu'il s'agit d'un mélange d'amines inhérent au procédé industriel de la trien.

C) Solubilité de l'hydroxyde ferrique dans une solution de triéthylènetétramine

Il convient de vérifier que le réactif ne solubilise pas de trop grande quantité de fer. En effet, la transposition de la méthode aux gâteaux d'hydroxydes métalliques impose la sélectivité de l'attaque qui doit laisser intacte la matrice ferrique.

1) Mode opératoire

Le protocole opératoire est similaire à celui déjà envisagé pour le thiosulfate d'ammonium. 20 ml de la solution lixivante à 1 M est homogénéisé durant 1 heure en présence de 2 g du mélange d'hydroxyde de fer(III) et d'hydroxyde de zinc. Le mélange est filtré et le fer solubilisé est dosé par absorption atomique.

2) Résultat

Le taux de fer déterminé dans le filtrat est de $1,2 \text{ mg.l}^{-1}$, soit $2,14 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Ces valeurs montrent la très faible solubilité du fer dans le milieu réactif. Cette sélectivité permet donc d'envisager l'extension de ce travail à des mélanges d'hydroxydes de fer et de zinc.

B) Etude expérimentale de la solubilité de $Zn(OH)_2$ en fonction de la concentration en triéthylènetétramine

Le travail qui suit va nous permettre de déterminer, de manière similaire à l'étude du thiosulfate d'ammonium, l'évolution de la quantité d'hydroxyde de zinc solubilisable dans des solutions de triéthylènetétramine de concentrations variables.

La préparation du réactif de dissolution sélective consiste à protonner le ligand par ajout d'acide chlorhydrique jusqu'à atteindre majoritairement la forme $C_6H_{20}N_4^{2+}$.

1) Préparation du réactif de lixiviation

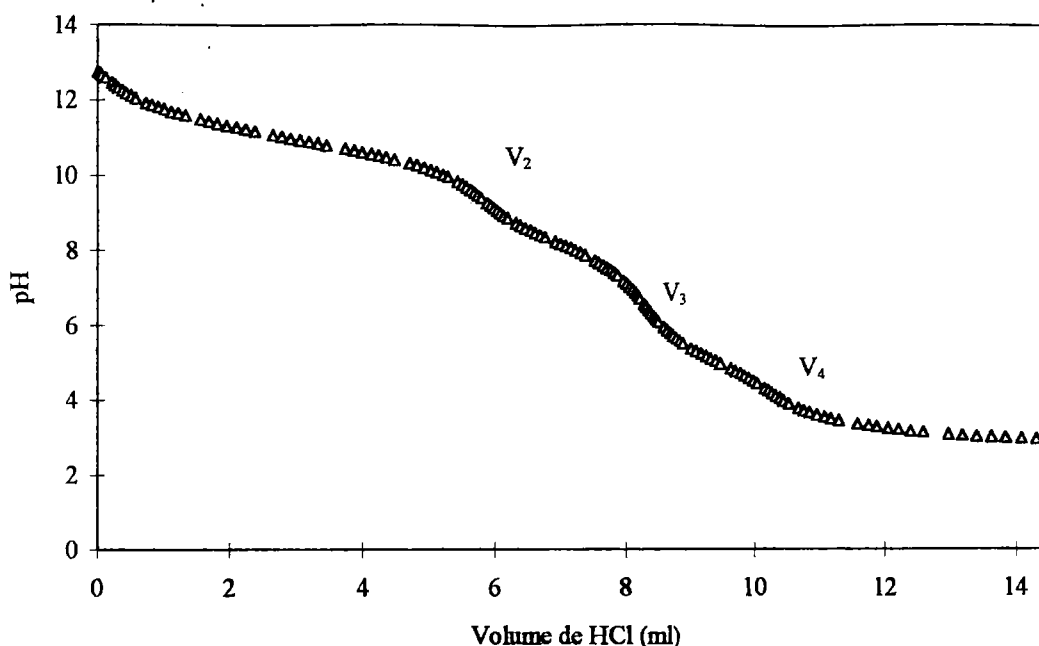
Le suivi pHmétrique du dosage d'une solution de triéthylènetétramine (qualité technique 60 % Aldrich) par une solution titrante d'acide chlorhydrique est représenté sur la figure 2.I.8. Les troisième et quatrième constantes d'acidité données respectivement à 9,2 et 9,9 ne sont pas directement accessibles d'après ce dosage. Le premier saut de pH que nous observons à un volume de 5,9 ml est significatif de la présence majoritaire de la forme $C_6H_{20}N_4^{2+}$ au sein de la solution. L'apparition d'un deuxième saut à 8,3 ml et d'un troisième à 10,25 ml indiquent la formation successive de $C_6H_{21}N_4^{3+}$ et $C_6H_{22}N_4^{4+}$. Pour ces deux sauts, les pH aux demi-équivalences sont proches des valeurs des pKa de 6,7 et 3,3 données dans la littérature.

Le volume équivalent V_4 correspondant à la protonation de toutes les formes basiques du produit permet de calculer une concentration en triéthylènetétramine de 5 M. Cette valeur n'est pas en accord avec celles fournies par le fabricant qui est de 4 M (60 % en masse de $C_6H_{18}N_4$). La pureté de ce produit permet d'envisager que dans les 40 % de formes autres que celle de la trien, certaines possèdent un caractère basique responsable de la consommation d'une quantité excédentaire de HCl.

Compte tenu de ces résultats, la protonation de la trien se fera par ajout d'acide chlorhydrique jusqu'au saut de pH représenté sur la figure 2.I.8 par le volume V_3 . A ce stade, la forme prédominante de la trien est $C_6H_{20}N_4^{2+}$.

Une étude en chromatographie en phase gazeuse couplée à une détection de masse n'a pas permis de déterminer la nature exacte de ces espèces. On peut penser qu'il s'agit d'un mélange d'amines inhérent au procédé industriel de la trien.

Figure 2.I.8 : Suivi pHmétrique du dosage de 1 ml de Trien 4 M par HCl 2 M



• Mode de préparation

La préparation de la solution d'attaque est réalisée avec la solution de triéthylènetétramine commerciale diluée deux fois, ce qui permet d'atténuer l'élévation de température due à la réaction très exothermique entre le trien concentré et l'acide chlorhydrique 12 N que nous utilisons dans ce travail pour la protonation.

100 ml de triéthylènetétramine commercial ~ 4 M (qualité technique 60 % Aldrich) sont protonnées par addition de 100 ml de HCl à 12 M, complétés à 400 ml et conditionné en fiole. Le réactif obtenu est essentiellement sous la forme $H_2\text{trien}^{2+}$ à la concentration de 1 M pour un pH proche de 9.

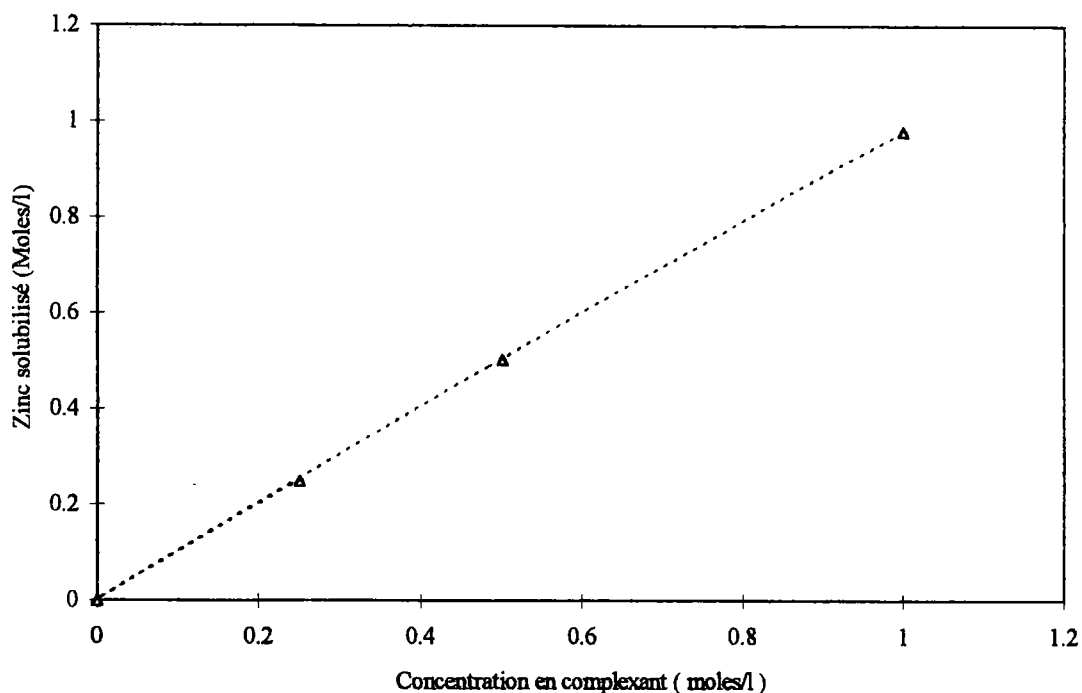
2) Mode opératoire

Des masses connues de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ sont additionnées dans 10 ml de la solution lixivante jusqu'à atteindre la limite de solubilité de l'hydroxyde métallique. La solution est alors agitée durant 1 heure à la température de 20 °C. Le mélange est filtré et la concentration en zinc dosée par absorption atomique.

3) Résultats et discussion

Ce travail, réalisé pour différentes concentrations du réactif de lixiviation permet de tracer la courbe représentée sur la figure 2.I.9. Ce tracé met en évidence une croissance linéaire de la solubilité de l'hydroxyde de zinc en fonction de la concentration en triéthylènetétramine indiquant une réaction de dissolution équimolaire dans ce milieu.

Figure 2.I.9 : Solubilité de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ en fonction de la concentration en triéthylènetétramine protonnée.



La solution de triéthylènetétramine protonnée permet la dissolution de quantités très importantes d'hydroxyde de zinc.

C) Solubilité de l'hydroxyde ferrique dans une solution de triéthylènetétramine

Il convient de vérifier que le réactif ne solubilise pas de trop grande quantité de fer. En effet, la transposition de la méthode aux gâteaux d'hydroxydes métalliques impose la sélectivité de l'attaque qui doit laisser intacte la matrice ferrique.

1) Mode opératoire

Le protocole opératoire est similaire à celui déjà envisagé pour le thiosulfate d'ammonium. 20 ml de la solution lixivante à 1 M est homogénéisé durant 1 heure en présence de 2 g du mélange d'hydroxyde de fer(III) et d'hydroxyde de zinc. Le mélange est filtré et le fer solubilisé est dosé par absorption atomique.

2) Résultat

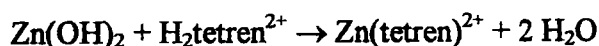
Le taux de fer déterminé dans le filtrat est de $1,2 \text{ mg.l}^{-1}$, soit $2,14 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Ces valeurs montrent la très faible solubilité du fer dans le milieu réactif. Cette sélectivité permet donc d'envisager l'extension de ce travail à des mélanges d'hydroxydes de fer et de zinc.

V - Etude de la tétraéthylènepentamine (tetren) : C₈H₂₃N₅

Si nous considérons l'étude précédente qui met en évidence l'excellente aptitude du triéthylènetétramine à solubiliser Zn(OH)₂, nous pouvons aisément supposer un comportement similaire de la tétraéthylènepentamine compte tenu de la proximité de leurs constantes thermodynamiques. Nous pouvons à nouveau mettre à profit le caractère acide de certaines formes protonnées de ce ligand sans avoir recours à l'ajout d'une autre espèce.

A) Approche théorique

La tétraéthylènepentamine possède 5 constantes d'acidité que résume le tableau 6 et qui permettent à nouveau d'assimiler le comportement de la forme H₂tetren²⁺ à celle de l'ion ammonium sur la dissolution de Zn(OH)₂ selon la réaction

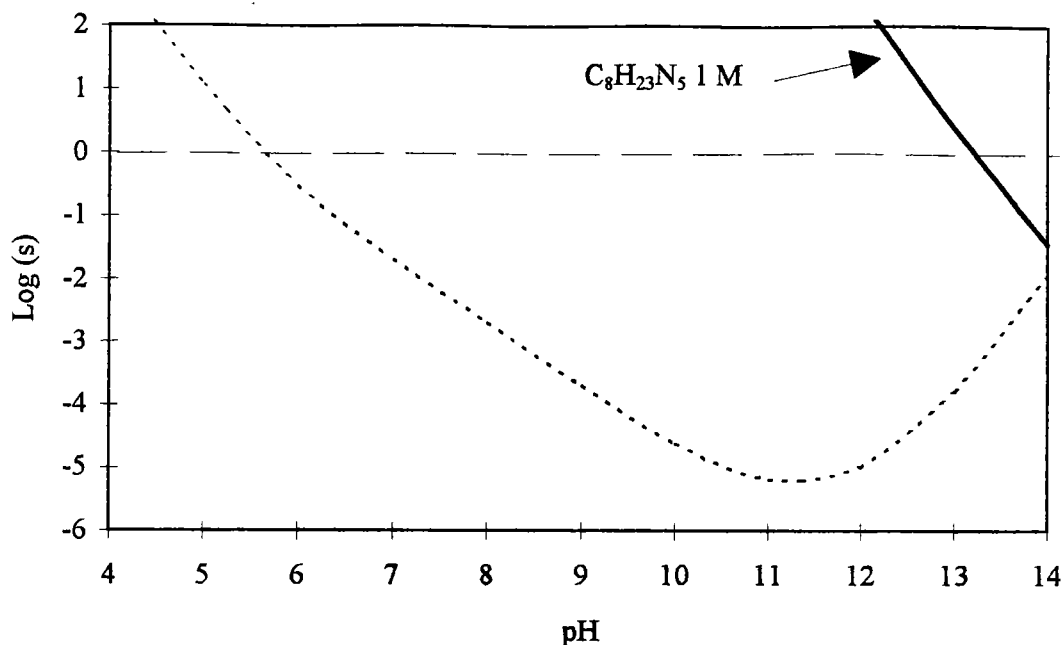


Cette réaction est confortée par la valeur élevée du pK_d de 15,4 qui montre la stabilité importante du complexe Zn(tetren)²⁺.

Tableau 2.I.5 : Données thermodynamiques du ligand tétraéthylènepentamine [22]

Ligand	Formules	Constantes d'acidités	Constante de dissociation pK _d			
			Ca ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Zn ²⁺
tétraéthylènepentamine (ou tetren)	C ₈ H ₂₃ N ₅	pK _{a1} = 10 pK _{a2} = 9,2 pK _{a3} = 8,2 pK _{a4} = 4,1 pK _{a5} = 2,6	négl.	15,4

Figure 2.I.10 : Courbe de solubilité de $Zn(OH)_2$ en présence de tétraéthylènepentamine



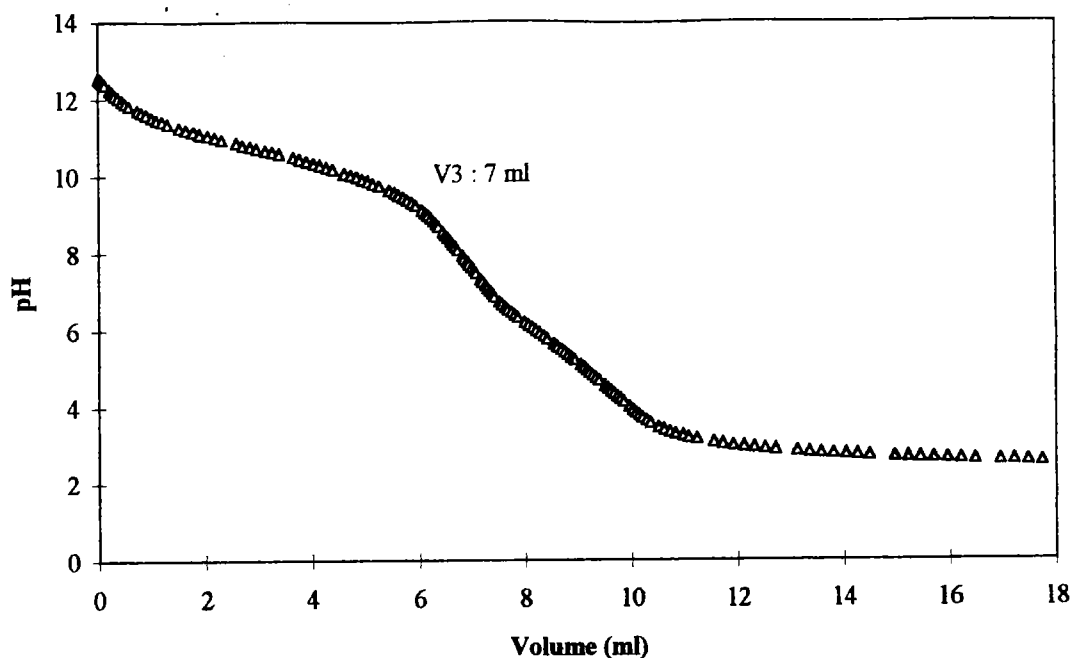
Le diagramme de solubilité de l'hydroxyde de ce zinc en présence de tétraéthylènepentamine à 1 M montre que pour des pH de l'ordre de 9 ce composé est totalement solubilisé. Nous proposons donc tout naturellement de confirmer ces résultats par l'expérience en procédant tout d'abord à la préparation du réactif lixiviant puis à son étude sur $Zn(OH)_2$.

B) Etude expérimentale de la solubilité de $Zn(OH)_2$ en fonction de la concentration en tétraéthylènepentamine

1) Préparation du réactif de lixiviation

De manière similaire à l'étude de la trien, nous réalisons le suivi pHmétrique de la solution de tétraéthylènepentamine (qualité technique Aldrich) dont la courbe est présentée sur la figure 2.I.11. Les valeurs des pKa relativement proches ne permettent pas de distinguer rigoureusement tous les sauts de pH propres à chaque acidité de ce produit. Toutefois, après l'ajout de 7 ml d'acide chlorhydrique à 2 M on observe un saut de pH qui doit correspondre à la présence majoritaire de $H_3tetren^{3+}$ au regard des différents pKa de cette espèce.

Figure 2.I.11 : Suivi pHmétrique du dosage de 1 ml de tétraéthylène-pentamine par HCl 2 M



• Mode de préparation

De la même façon que pour la préparation de $H_2\text{trien}^{2+}$, nous amenons le pH à une valeur de 9 par ajout d'acide chlorhydrique, valeur à laquelle la forme protonnée majoritaire de la tétraéthylène-pentamine est $H_3\text{tetren}^{3+}$.

200 ml de la solution de tétraéthylène-pentamine commerciale diluée deux fois est protonnée par ajout de 110 ml de HCl 12 N jusqu'à un pH de 9. Ce mélange est conditionné en fiole pour une concentration finale de 1,6 M. L'espèce prédominante est $H_3\text{tetren}^{3+}$.

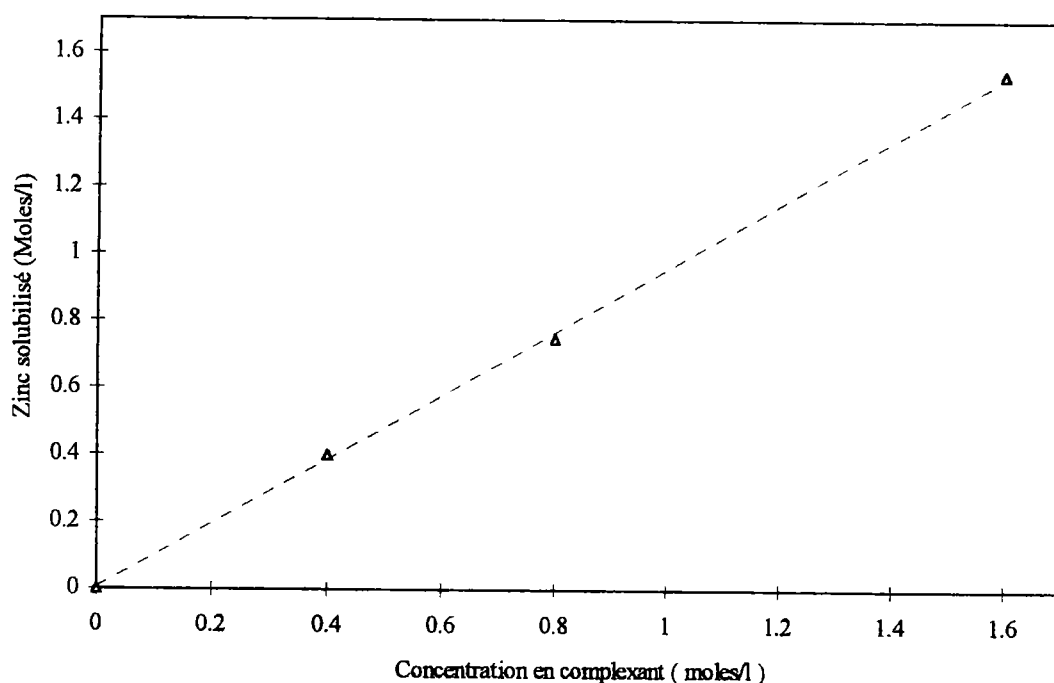
2) Mode opératoire

Cette expérience est réalisée selon les mêmes conditions que celles utilisées pour l'étude du triéthylène-tétramine. On sature en $Zn(OH)_2$ 10 ml de la solution lixiviante. Ce mélange est homogénéisé durant 1 heure et filtré. Le zinc solubilisé est dosé par spectrométrie d'absorption atomique.

3) Résultat et discussion

L'évolution de la courbe de la figure 2.I.12 montre une croissance linéaire la concentration en zinc soluble pour différentes concentrations en réactif lixiviant. Ce résultat traduit une réaction équimolaire entre $Zn(OH)_2$ et la tétraéthylènepentamine protonnée. Une constatation identique a été faite précédemment pour le triéthylènetétramine protonnée.

Figure 2.I.12 : Solubilité de $Zn(OH)_2$ en fonction de la concentration en tétraéthylènepentamine



C) Solubilité de l'hydroxyde ferrique dans la tétraéthylènepentamine

Les résultats issus d'une étude semblable à celle développée pour la détermination de la quantité de fer solubilisé dans le triéthylènetétramine indique une concentration en fer solubilisée de 30 mg.l^{-1} , soit $5,37 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

La sélectivité de ce réactif permet de solubiliser des quantités importantes d'hydroxyde de zinc tout en épargnant la matrice ferrique. L'application à un procédé de lixiviation sélective du zinc dans des gâteaux mixtes de fer et de zinc peut dès lors être envisagée.

VI - Conclusion

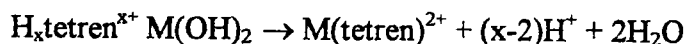
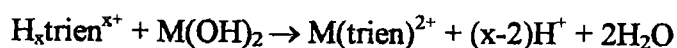
Au terme de cette étude, nous avons sélectionné un certain nombre de ligands dont les constantes de complexations élevées vis-à-vis du zinc entraînent la dissolution de quantités importantes de $Zn(OH)_2$. Il s'agit du thiosulfate, de la tétraéthylènepentamine et de la triéthylènetétramine.

La présence d'une espèce en solution possédant des propriétés acides est un complément indispensable pour permettre la consommation des ions OH^- libérés lors de la formation du complexe et l'obtention de solutions suffisamment concentrées en zinc. Cet acide doit toutefois se soumettre à un certain nombre de conditions compte tenu de l'intérêt que nous portons à garder la matrice ferrique intacte.

Pour le thiosulfate, le choix s'est rapidement porté sur l'ion ammonium qui possède une constante d'acidité relativement faible ($pK_a = 9,25$) ne permettant pas de dissoudre l'hydroxyde de fer(III). A ces propriétés de donneur de protons vient se superposer un phénomène particulièrement intéressant pour notre étude. En effet, la base conjuguée de l'ammonium est l'ammoniaque qui est un ligand formant avec le zinc plusieurs complexes. Une étude théorique a permis d'envisager la formation majoritaire des complexes amines tri et tétracoordinées pour des concentrations importantes en chlorure d'ammonium. La réaction de dissolution est fortement améliorée par la formation du ligand ammoniaque qui entraîne la formation de complexes amines avec le zinc.

L'étude expérimentale a permis de confirmer l'influence de l'ion ammonium sur le processus de lixiviation qui permet d'augmenter considérablement la solubilité de $Zn(OH)_2$ en milieu thiosulfate d'ammonium par rapport à celle obtenue dans une solution de thiosulfate de sodium.

Dans le cas de la tétraéthylènepentamine et de la triéthylènetétramine, nous avons choisi de mettre à profit les constantes d'acidité de ces ligands, qui permettent d'éviter l'ajout d'ammonium. En effet, la protonation de leurs premières fonctions acides conduisent à la formation des formes $H_x\text{trien}^{x+}$ et $H_x\text{tetren}^{x+}$ qui réagissent avec l'hydroxyde selon les relations (avec $x \geq 2$)



L'étude de la solubilité de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ en fonction de la concentration en réactif complexant fait apparaître une réaction équimolaire pour l'utilisation de la triéthylènetétramine protonnée et de la tétraéthylènepentamine protonnée. Cela n'est pas le cas pour l'utilisation comme réactif de complexation de la solution de thiosulfate d'ammonium qui conduit toutefois à la solubilisation d'une importante quantité de $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Pour ces 3 réactifs, nous n'avons pas mis en évidence la solubilisation importante de fer lors des opérations de lixiviation. Ce résultat montre la sélectivité des différents réactifs qui permet d'envisager l'extension de ce procédé à des mélanges d'hydroxydes de fer et de zinc.

PARTIE II

EXTENSION A L'ÉTUDE DES GATEAUX D'HYDROXYDES METALLIQUES

Après avoir étudié le comportement spécifique de l'hydroxyde de zinc vis-à-vis de solutions de thiosulfate d'ammonium, de $H_x\text{trien}^{x+}$ et de $H_x\text{tetren}^{x+}$, nous allons étendre notre travail à des gâteaux d'hydroxydes métalliques issus de la précipitation à la chaux d'effluents chargés en fer et en zinc. Les différents réactifs de dissolution sélective vont être testés sur un échantillon de référence préparé au laboratoire dans des conditions similaires à celles employées dans les centres de traitement. Nous mènerons pour chacun d'eux un contrôle systématique des teneurs en zinc résiduel dans l'échantillon après les différents temps de traitement.

I - Echantillon de référence

A) Préparation

La composition de la solution synthétique s'inspire d'effluents réels, de concentrations assez proches en fer et en zinc, mis à notre disposition par la société CEDILOR. Sa composition est la suivante :

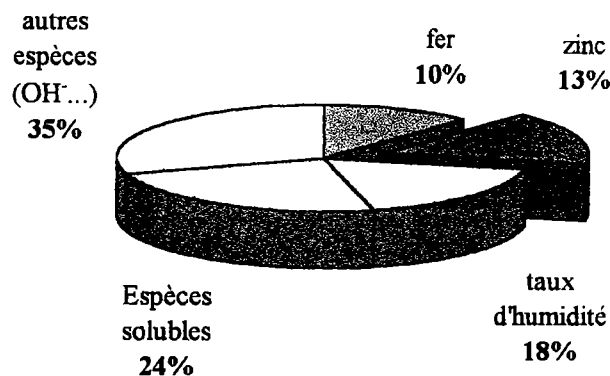
- 0,24 M en Fe^{II} apporté sous forme de $FeCl_2$
- 0,28 M en Zn^{II} apporté sous forme de $ZnCl_2$
- 0,12 M en HCl

soit un rapport de 1,35 entre le nombre de moles de zinc et le nombre de moles de fer. Cette solution est amenée à un pH de 9,5 par addition de $Ca(OH)_2$. Le mélange est homogénéisé durant 1 heure et filtré sur büchner afin d'obtenir un gâteau avec des caractéristiques proches de ceux résultant de l'utilisation d'un filtre-presse. Aucun rinçage n'est effectué. Le gâteau ainsi obtenu est séché à l'air à la température de 20 °C durant 1 semaine.

B) Composition de l'échantillon

La figure 2.II.1 présente les résultats de l'analyse.

Figure 2.II.1 : Composition du gâteau synthétique après un vieillissement d'une semaine à l'air à la température de 20 °C - Teneurs données en pourcentages massiques.



On observe un taux important d'espèces solubles, principalement du chlorure de calcium. Les autres espèces présentes sont pour l'essentiel OH^- , CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Le rapport Nombre de moles de Zinc / Nombre de moles de Fer de 1,35 qui existait en solution avant la neutralisation est conservé dans le résidu solide. Cet échantillon est caractérisé par une teneur massique en zinc de 13 % supérieure à celle du fer de 10 %. Ce rapport peut être considéré comme une valeur extrême en zinc car la plupart des effluents sont plus riches en fer qu'en zinc..

II - Lixiviation à température ambiante

A) Protocole opératoire

Les réactifs de dissolution sélective utilisés ont été préparés à des concentrations de 4 M pour le thiosulfate d'ammonium, 1,6 M pour la tétraéthylènepentamine protonnée et 1 M pour la triéthylènetétramine protonnée.

Le mode opératoire utilisé pour la lixiviation sélective du zinc dans le gâteau d'hydroxyde synthétique est le même pour les différents réactifs de dissolution envisagés.

Le mélange réactionnel est constitué de :

- 2 g du gâteau d'hydroxydes
- 20 ml de réactif lixiviant

Les opérations sont menées à température ambiante pour des temps de mise en contact compris entre 30 minutes et 13 heures. Le mélange est ensuite filtré et le résidu solide lavé, séché à l'étuve puis homogénéisé pour analyse.

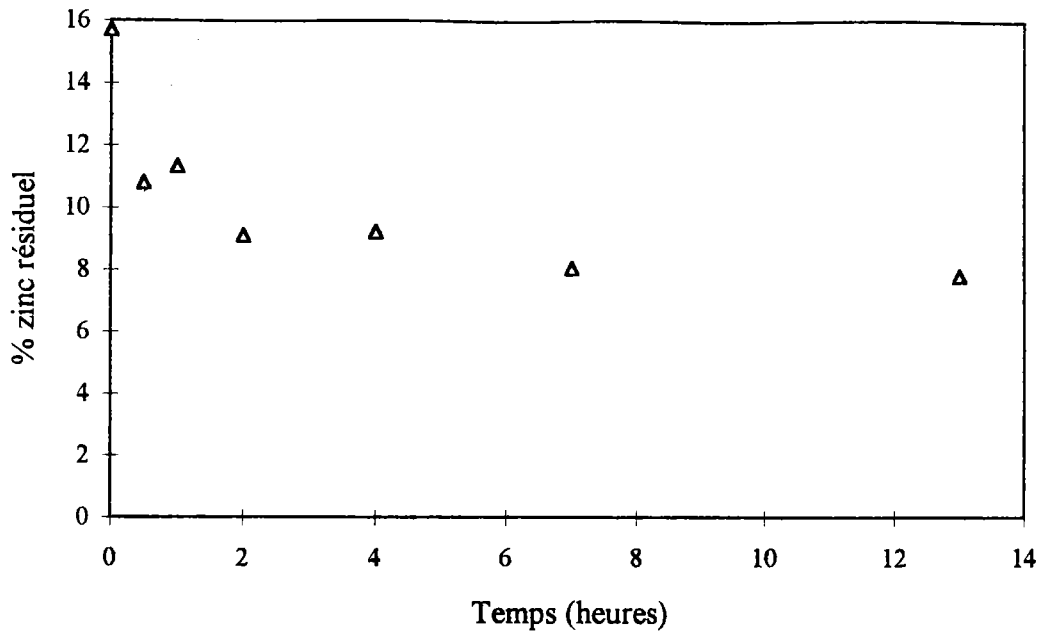
En dehors des quantités de zinc contenues dans la matrice, on contrôlera systématiquement la perte en masse de l'échantillon au cours du traitement de lixiviation .

B) Thiosulfate d'ammonium

La figure 2.II.2 représente le pourcentage massique de zinc résiduel dans le gâteau séché au cours du traitement de lixiviation par le thiosulfate d'ammonium de concentration 4 M. Le pourcentage initial de zinc dans le gâteau séché est alors de 16 %.

Ces résultats montrent une diminution notable de la teneur en zinc durant les 2 premières heures après quoi le pourcentage massique de zinc résiduel n'évolue que très lentement pour atteindre une valeur limite d'environ 8 %.

Figure 2.II.2 : Evolution de la teneur en zinc dans le résidu au cours du traitement par le thiosulfate d'ammonium à 4 M à 20 °C.



Le tableau 2.II.1 explicite plus précisément les résultats qui conduisent au tracé de cette courbe.

Tableau 2.II.1 : Données relatives à la lixiviation de 2 g de résidu non séché par le thiosulfate d'ammonium à 4 M.

temps de traitement (heures)	Masse du résidu solide séché (g)	% zinc solubilisé par rapport au zinc initial	% massique de zinc dans le résidu solide
0	1,63	0	16
0,5	1,159	51	10,8
1	1,020	54,75	11,3
2	1,038	61	9,1
4	1,010	63,5	9,2
7	1,056	66	8,0
13	1,00	68,3	7,8

On note une perte en masse assez importante de l'ordre de 40 % liée d'une part à l'élimination d'une partie des espèces solubles présentes initialement dans le gâteau par suite des multiples opérations de lixiviation, filtration et lavage et d'autre part à la solubilisation du zinc.

Il apparaît en effet au regard des masses récupérées que cette diminution est principalement causée par l'élimination des espèces solubles et l'extraction du zinc.

Malgré 13 heures de traitement, la totalité du zinc présent dans le résidu n'est pas solubilisé alors que le réactif n'est pas saturé en zinc. On constate en effet que 60 % du zinc est solubilisé après 2 heures de mise en contact et que ce pourcentage n'évolue par la suite que très lentement pour atteindre une valeur limite de 68 %.

Cette valeur correspond à une concentration de 0,11 M en zinc. Pour cette même concentration du réactif, la solubilité expérimentale de l'hydroxyde de zinc est proche de 0,8 M.

La présence des formes combinées du zinc est sans doute responsable de ce résultat. Il convient donc d'étudier les autres réactifs qui peuvent permettre, étant donné leur réactivité, la solubilisation de quantités plus importantes du zinc présent sous ces formes.

Nous avons vérifié la sélectivité de ce type de lixiviation par rapport au fer. La présence de fer n'a pas été mise en évidence dans les solutions résultant de ce type de traitement.

C) Triéthylènetétramine protonnée ($\text{H}_2\text{trien}^{2+}$)

De la même manière, nous allons étudié le comportement de l'échantillon synthétique vis-à-vis de solutions de triéthylènetétramine protonnée. La concentration de ce réactif est de 1 M pour un pH de 9.

La figure 2.II.3 montre une diminution importante du pourcentage massique de zinc dans le résidu de traitement durant les 2 premières heures. Ce phénomène est similaire à celui observé pour l'étude des solutions de thiosulfate d'ammonium. L'extraction est toutefois bien meilleure puisque après 13 heures d'attaque, seulement 5 % du zinc est encore présent dans le gâteau contre 9 % pour $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ à 4 M.

Figure 2.II.3 : Pourcentage massique de zinc résiduel dans le résidu au cours du traitement de lixiviation par $H_2tri\epsilon n^{2+}$ 1 M à température de 20 °C.

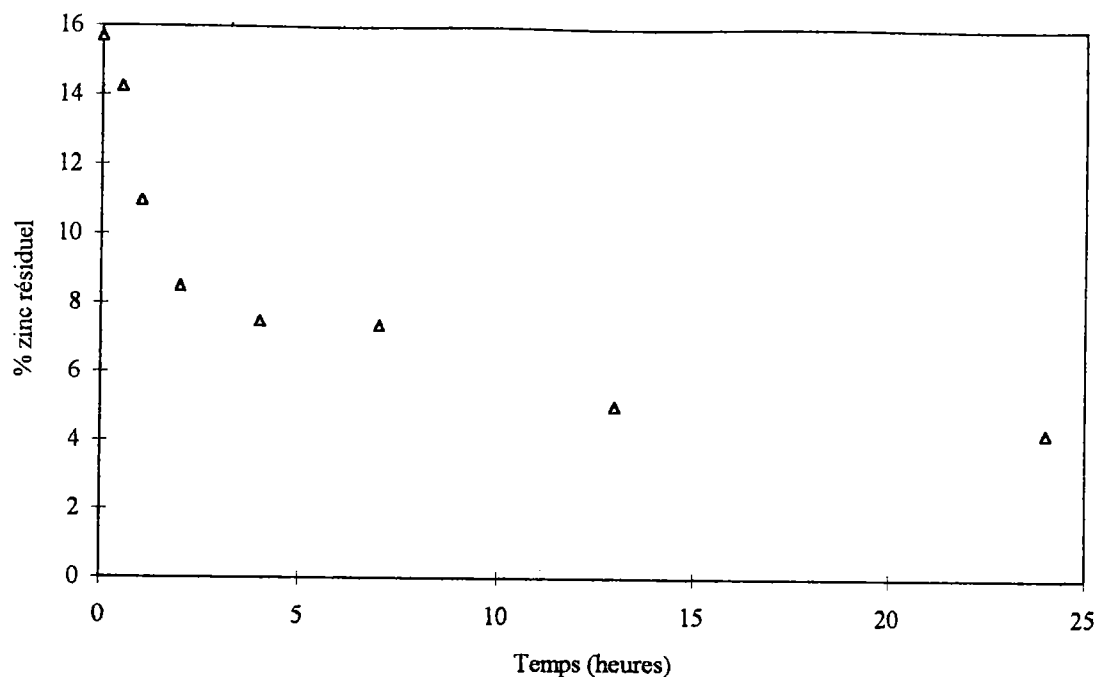


Tableau 2.II.2 : Données relatives à la lixiviation de 2 g de résidu non séché par la triéthylènetétramine protonnée à 1 M et pH 9. Température de 20 °C.

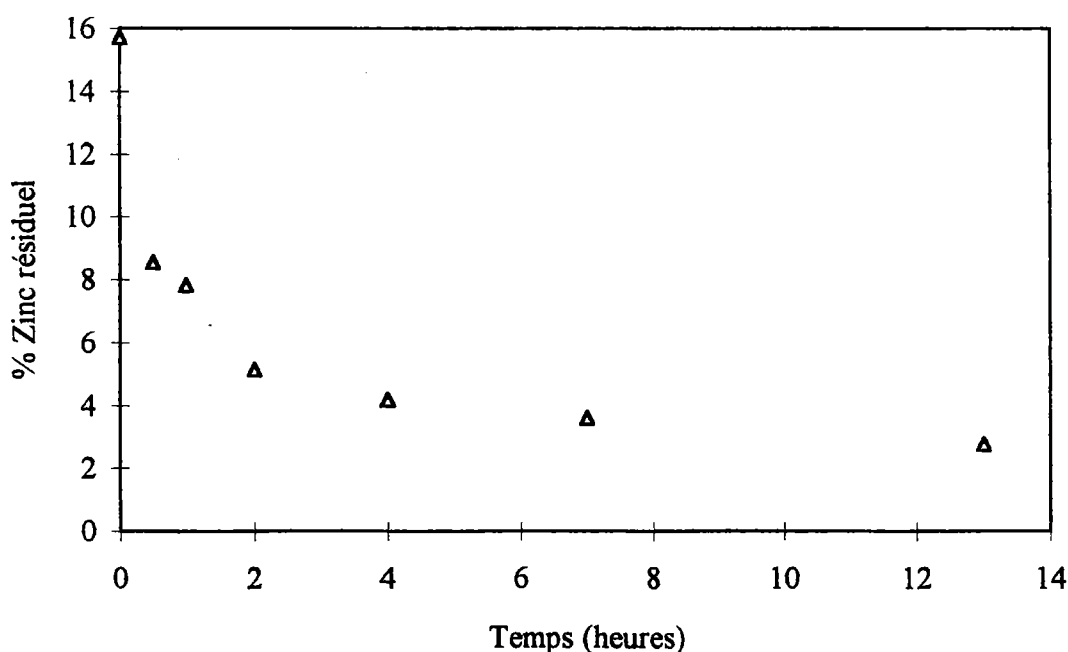
temps de traitement (heures)	% zinc solubilisé par rapport au zinc initial	% massique de zinc dans le résidu solide
0	0	16
0,5	56	14,2
1	66	11
2	68	8
4	72	7,5
7	80	7,36
13	85	5
24	89	4,26

Dans les conditions opératoires utilisées pour cette étude, la détermination du nombre de moles de zinc résiduel après un traitement prolongé de 24 heures montre que 90 % du zinc total est lixivié. La concentration en zinc dans le lixiviat est de 0,176 M au terme de cette attaque. Cette valeur est nettement inférieure à la concentration de 1 M envisagée dans le travail préparatoire sur le composé de référence $Zn(OH)_2$ alors que la totalité du zinc présent dans le résidu n'est pas solubilisé. Le triéthylènetétramine permet d'augmenter la solubilité des composés du type ferrite de zinc sans pour autant permettre une extraction totale. Le dosage du fer présent dans la solution lixiviante est de l'ordre de 10^{-5} M.

D) Tétraéthylènepentamine protonnée ($H_3tetren^{3+}$)

La solution utilisée a une concentration de 1,6 M pour un pH de 9. Le mode opératoire identique aux précédents mais la filtration est toutefois précédée d'une opération de centrifugation qui permet de séparer plus facilement les phases solide et liquide. Le graphe de la figure 2.II.3 représentant l'évolution de la concentration massique de zinc dans le résidu du traitement au cours du temps.

Figure 2.II.3 : Pourcentage de zinc résiduel dans le résidu solide au cours du traitement par le réactif $H_3tétren^{3+}$ 1,6 M à la température de 20 °C.



A nouveau, on observe une diminution caractéristique de la teneur en zinc durant 2 heures qui n'évolue par la suite que très lentement pour aboutir après 13 heures à une valeur de 2,7 % de zinc en masse dans le résidu solide. A ce stade, 94 % du zinc initialement présent dans la matrice est solubilisé comme le montre le tableau 2.II.3. La concentration en zinc dans le réactif issu du traitement de lixiviation est de 0,19 M. La teneur en fer dans cette même solution est quant à elle de l'ordre de 10^{-4} M.

Tableau 2.II.3 : Données relative à la lixiviation de 2 g de résidu non séché par la tétraéthylènepentamine protonnée à la concentration de 1,6 M à 20 °C.

temps de traitement (heures)	% zinc solubilisé par rapport au zinc initial	% massique de zinc dans le résidu solide
0	0	16
0,5	76	8,56
1	78	7,82
2	89	5,13
4	90	4,17
7	91	3,60
13	94	2,76

E) Discussion

Au terme de cette première approche, le comportement à la température de 20 °C de l'échantillon synthétique vis-à-vis des différents réactifs retenus est défini.

La perte en masse du résidu solide constatée pour les différents traitement, compris de l'ordre de 50 % est pour l'essentiel à mettre à l'actif de la dissolution de l'hydroxyde de zinc et au lavage du résidu solide qui permet l'élimination d'une partie de la fraction soluble. Les teneurs en fer relevées dans les solutions issues des lixiviations montrent que cette espèce est très peu solubilisée par les réactifs d'attaques. La matrice ferrique est donc laissée intacte.

La solution de tétraéthylènepentamine protonnée donne les meilleurs résultats puisqu'elle permet d'extraire 94 % de zinc et d'abaisser ainsi le pourcentage massique de zinc présent de le résidu solide de 16 % à 2,7 %. Cette valeur est nettement inférieure au 5 % déterminés pour la solution de triéthylènetétramine protonnée et au 9 % obtenus pour l'utilisation de thiosulfate d'ammonium.

Toutefois, dans les conditions opératoires utilisées pour cette étude, il est impossible d'extraire la totalité du zinc. Des formes minéralogiques du zinc plus stables que les (hydr)oxydes de zinc sont responsables de ces résultats. Ces composés peuvent se former au cours des opérations de neutralisation mais aussi lors du vieillissement des gâteaux d'hydroxydes métalliques.

L'étude qui suit envisage l'utilisation des réactifs de dissolution sélective pour des températures de travail supérieures à l'ambiante. En effet, une augmentation de la température, même minime, peut conduire à une extraction totale du zinc.

III - Lixiviation pour des températures de travail supérieures à l'ambiante

Les contraintes économiques actuelles imposent de travailler à des températures ne nécessitant pas la mise en place de moyen technologiques coûteux en matériel et en énergie. De ce fait, une température de 55 °C reste acceptable si on envisage une transposition du procédé à l'échelon industriel. Une étude à 90 °C a été malgré tout menée car il nous semblait indispensable de connaître l'influence d'une telle température sur la lixiviation sélective des formes zincifères présentes dans les gâteaux d'hydroxydes.

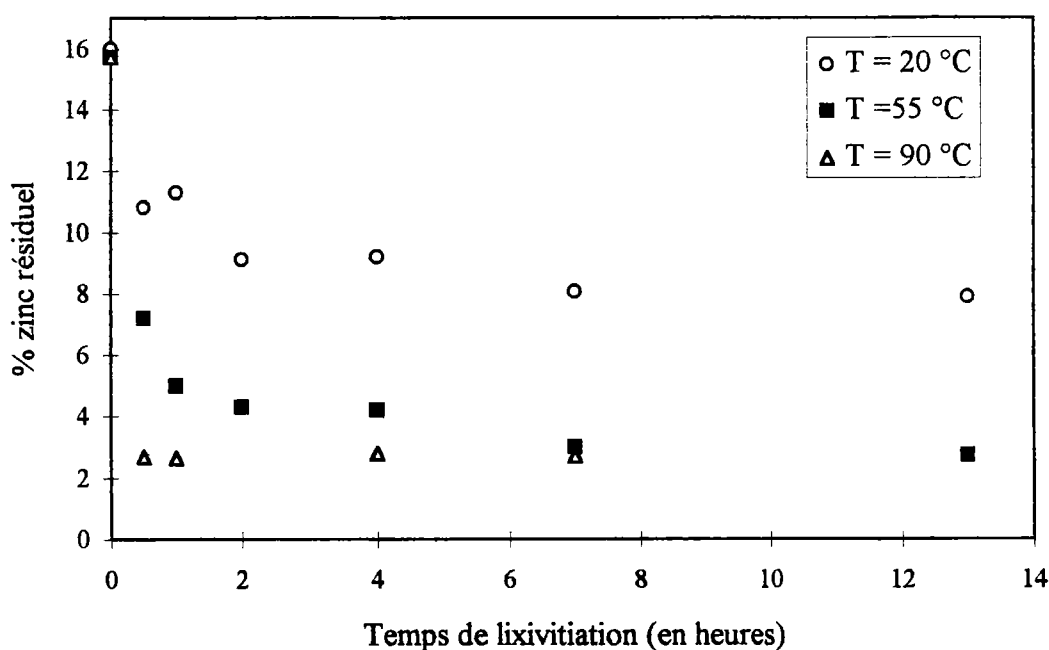
A) Protocole opératoire

Le mode opératoire utilisé dans cette étude est similaire à celui employé pour l'étude à froid et ce pour les 3 réactifs de dissolution sélective envisagés. Le mélange réactionnel constitué de 2 g du gâteau d'hydroxydes et de 20 ml de réactif lixiviant est placé dans un ballon placé sur un agitateur rotatif plongeant dans un bain thermostaté à 55 °C et 90 °C. L'homogénéisation du mélange est réalisé par le mouvement de rotation du réacteur.

B) Résultats et discussion

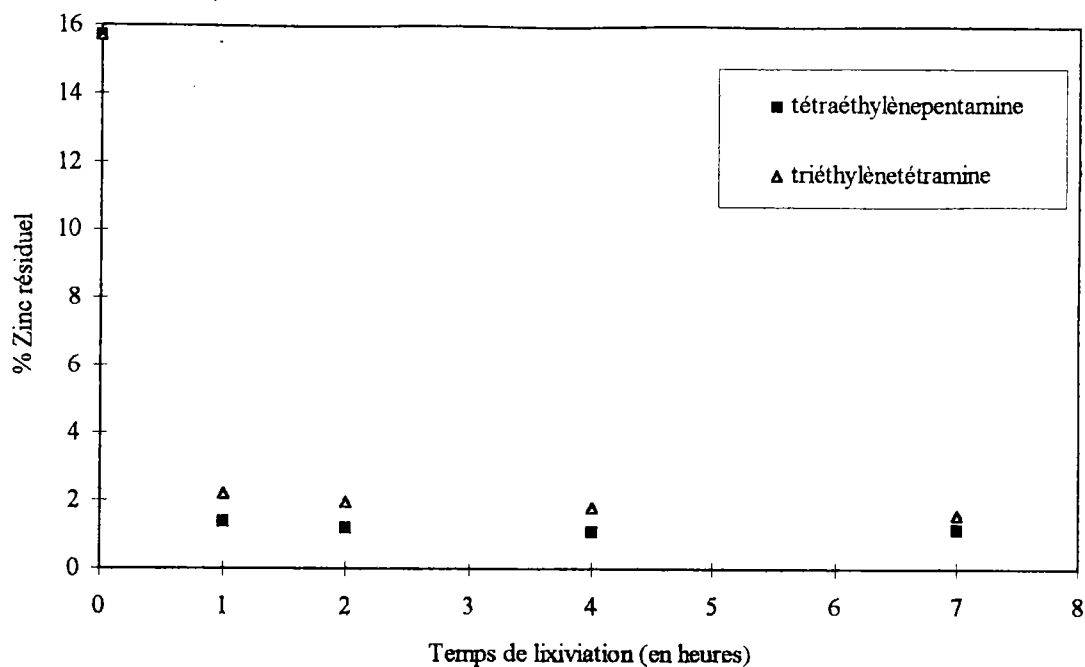
La figure 2.II.4 représentant l'évolution des teneurs en zinc dans le résidu de traitement au cours du temps pour les différentes températures choisies montre une augmentation systématique des rendements d'extraction du zinc pour des températures de travail croissantes.

Figure 2.II.4 : Teneur en zinc résiduel dans le gâteau lors de la lixiviation par le thiosulfate d'ammonium à 4 M pour différentes températures de travail.



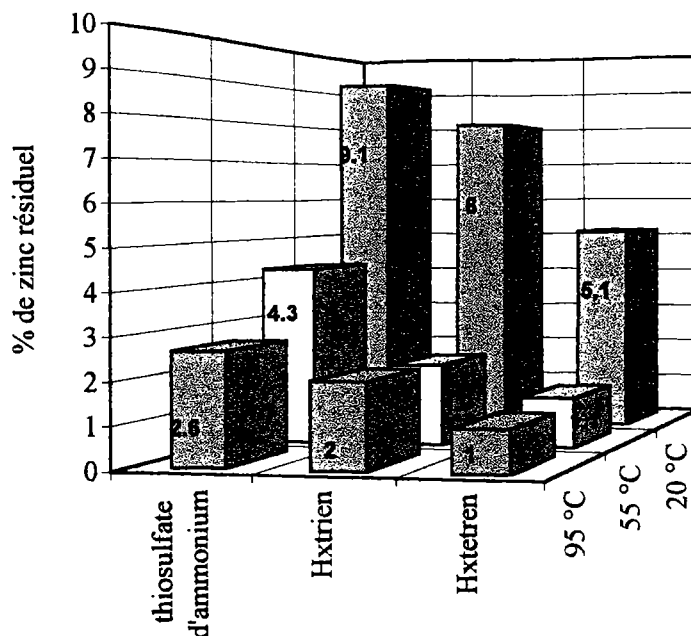
Après 2 heures d'attaque à 55 °C la teneur massique en zinc dans la matrice ferrique commence à se stabiliser pour atteindre au bout de 13 heures une valeur de 2,75 %. A ce stade, 92 % du zinc initial ont été extrait du gâteau. L'évolution du tracé relatif à l'expérience menée à 95 °C montre qu'un traitement de 30 mn suffit pour solubiliser 95 % du zinc et atteindre une teneur résiduelle de 2,7 % en masse. Au vu de ces résultats, et pour des températures de travail supérieures à 50 °C, des temps de traitement de 2 heures paraissent suffisant. Une étude menée sur les solutions de triéthylènetétramine protonnées et de tétraéthylènepentamine protonnées à 50 °C a confirmé cette hypothèse (figure 2.II.5). Après ce temps, l'analyse quantitative du résidu solide ne met pas en évidence l'évolution significative de la teneur en zinc résiduel.

Figure 2.II.5 : Pourcentage de zinc résiduel dans le gâteau au cours du traitement par les réactif $H_3tétren^{3+}$ à 1,6 M et H_2trien^{2+} à 1 M à la température de 55 °C.



Une synthèse des différents résultats collectés lors des expérimentations pour des temps d'attaque de 2 heures a été réalisée. L'historgramme de la figure 2.II.6 montre que l'augmentation de la température de travail favorise la dissolution sélective des espèces zincifères présentes dans l'échantillon traité.

Figure 2.II.6 : Evolution de la teneur en Zinc résiduel dans le gâteau en fonction de la température de travail pour une durée de traitement de 2 heure.



On observe une diminution systématique du zinc dans le résidu solide pour des températures de travail croissantes de 20 °C, 55 °C et 90 °C. Le meilleur résultat est obtenu pour l'utilisation de tétraéthylènepentamine protonnée à 1,6 M et pour une température de travail de 90 °C. Dans les conditions opératoires définies auparavant 98 % de zinc est solubilisé et l'analyse de la matrice ferrique montre un pourcentage résiduel en zinc de 1 % en masse.

Tableau 2.III.4 : Bilan des espèces métalliques présentes dans le résidu solide et au sein du réactif lixiviant après un traitement de 2 heures à 50 °C.

Réactif	% massique de zinc dans le résidu solide	% zinc solubilisé/zinc initial	Concentration en zinc dans le réactif (moles/l)	Concentration en fer dans le réactif (moles/l)
thiosulfate d'ammonium 4M	4,3	87	0,17	$< 10^{-6}$
H ₂ trien ²⁺ 1 M	1,96	95	0,18	$4,3 \cdot 10^{-4}$
H ₃ tetren ³⁺ 1,6 M	1,19	98	0,19	$7 \cdot 10^{-4}$

Dans le cas d'un travail à 50 °C, le tableau 2.III.4 indique une augmentation de la concentration en fer solubilisé pour la triéthylènetétramine protonnée ($4,3 \cdot 10^{-4}$ M contre 10^{-5} M pour un traitement à 20 °C) et la tétraéthylène-pentamine protonnée ($7 \cdot 10^{-4}$ M contre 10^{-4} M à 20°C).

IV - Influence du rapport Fer/Zinc sur la mobilité du zinc

Nous avons montré que la formation de composés polymétalliques ($ZnFe_2O_4$, $Zn_xFe_{3-x}O_4$...) est directement liée aux conditions de milieux (teneurs en métaux, pH de neutralisation, température...) et qu'elle dépend fortement du vieillissement du gâteau précipité.

En faisant varier la composition de l'effluent initial, on obtient 3 gâteaux de composition variable.

A) Mode opératoire

La composition de ces gâteaux est comparable pour les teneurs en espèces solubles, taux d'humidité et autres espèces représentées tels que $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ et OH^- . Le pourcentage massique de fer est de l'ordre de 10 % dans chaque échantillon pour des teneurs en zinc décroissantes de 13 %, 5% et 1,2 %. Les rapports fer/zinc observés dans les solutions initiales sont respectés dans les gâteaux d'hydroxydes métalliques.

Figure 2.II.7 : Composition des différents gâteaux d'hydroxydes

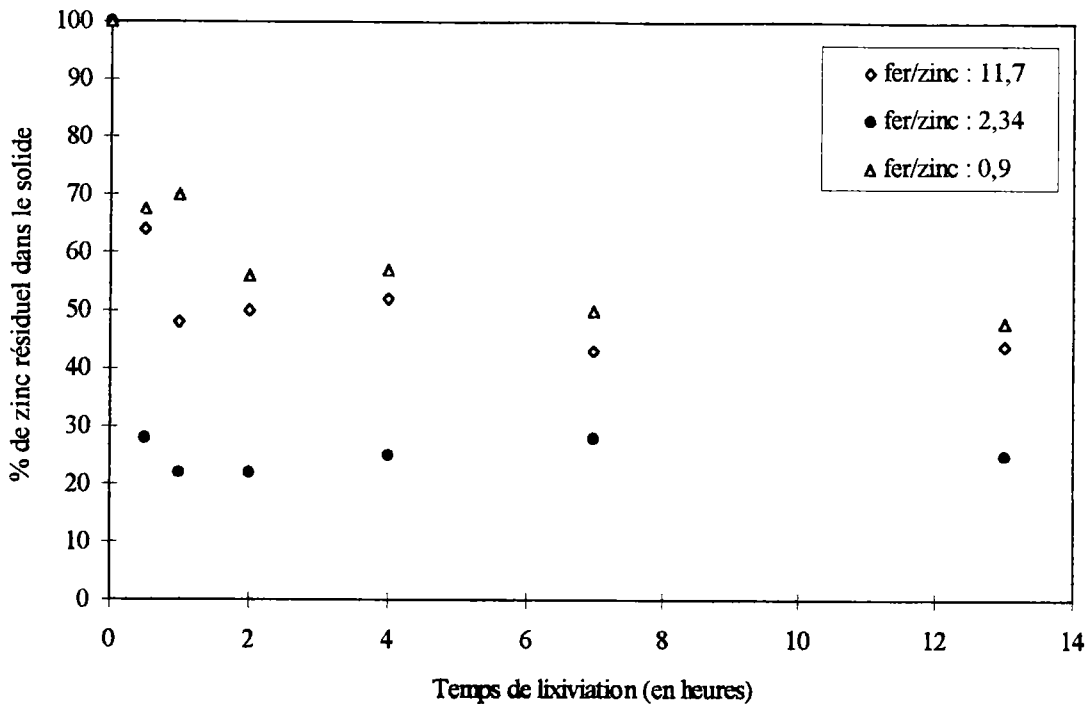
Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3
Composition des solutions initiales		
Rapport Fer/zinc : 1,12	Rapport Fer/zinc : 2,8	Rapport Fer/zinc : 11,2
FeCl ₂ 0,56 M ZnCl ₂ 0,5 M HCl 0,12 M	FeCl ₂ 0,56 M ZnCl ₂ 0,2 M HCl 0,12 M	FeCl ₂ 0,56 M ZnCl ₂ 0,05 M HCl 0,12 M
Composition des gâteaux filtrés <i>(valeurs données en pourcentage massiques)</i>		
Rapport Fer/zinc : 0,9	Rapport Fer/zinc : 2,34	Rapport Fer/zinc : 11,7
<p>autres espèces 35% fer 10% zinc 13%</p> <p>Espèces solubles 24% H₂O 18%</p>	<p>autres espèces 38% fer 10% zinc 5% H₂O 7%</p> <p>Espèces solubles 40%</p>	<p>autres espèces 28,8% fer 11% H₂O 12%</p> <p>zinc 1,2% Espèces solubles 36%</p>

Une étude cinétique a été réalisée sur ces 3 gâteaux. Le réactif de dissolution sélective utilisé est le thiosulfate d'ammonium à 4 M.

B) Résultats et discussion

La figure 2.II.8 représente l'évolution cinétique du taux de zinc solubilisable par le thiosulfate d'ammonium à 4 M. Les différentes courbes indiquent que ce traitement ne permet pas d'extraire la totalité du zinc quelque soit l'échantillon envisagé.

Figure 2.II.8 : Evolution relative de la teneur en zinc par rapport au zinc total dans le résidu.



Dans les 3 cas, nous observons une diminution significative du zinc présent dans le solide pour 2 heures de mise en contact. Le taux de zinc n'évolue par la suite que très lentement pour se stabiliser après 7 heures de traitement.

Si nous postulons que la quantité de zinc présent au sein du gâteau sous formes combinées évolue proportionnellement à la quantité de zinc dans la solution initiale pour une concentration en fer constante, l'échantillon 1 (rapport fer/zinc de 0,9) doit contenir plus de composés de type ferrite de zinc que l'échantillon 2 (rapport fer/zinc de 2,34), qui en contient lui-même plus que l'échantillon 3 (rapport fer/zinc de 11,7).

Tableau 2.II.5 : Influence du rapport fer/zinc sur le rendement d'extraction du zinc pour un traitement de 13 heures..

Rapport fer/zinc dans le gâteau	Nombre de moles de zinc dans le gâteau initial : [Ni]	Nombre de moles de zinc dans le résidu solide après le traitement: [Nf]	Rapport : Nf/Ni
0,9	$3,92 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,33
2,34	$1,384 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,10
11,7	$3,195 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$	0,16

Au regard des résultats obtenus pour une lixiviation de 13 heures, que nous explicitons dans le tableau 2.II.5, il apparaît en effet que le nombre de moles de zinc non mobilisées par le thiosulfate d'ammonium à 4 M augmente pour des teneurs en zinc croissantes dans la solution initiale.

Ce résultat est conforme aux observations décrites par Jolivet [4] qui précise que la concentration importante du zinc dans des solutions mixtes fer/zinc entraîne lors de la coprécipitation des hydroxydes la formation de ferrites. Il semble en effet que des ions divalents (Mn, Zn, Cu, Ni, Co) permettent la formation de la structure spinelle de l'oxyde de fer, mais il est nécessaire d'opérer à de forte teneur en éléments M^{2+} .

La fraction de zinc non mobilisable par le réactif lixiviant par rapport à la quantité initiale de zinc dans le déchet ne suit pas quant à elle une évolution proportionnelle. On constate en effet qu'il n'existe pas de relation directe entre ces deux valeurs comme l'indique le rapport Nf/Ni calculé dans le tableau 2.II.5.

Pour un rapport fer/zinc de 0,9, le rapport Nf/Ni montre que 33 % du zinc total présent dans le solide n'est pas mobilisable après 13 heures de lixiviation à 20 °C par le thiosulfate d'ammonium à 4 M. Ce même traitement conduit à un taux de zinc résiduel de 10 % pour le rapport fer/zinc de 2,34 et de 16 % pour le rapport fer/zinc de 11,7.

On voit que le nombre de moles de zinc combiné sous forme d'élément de type ferrite de zinc n'est pas liée par une loi proportionnelle aux nombre de moles initiales de cet élément. De nombreux facteurs directement liés aux conditions de précipitation (température, concentration, force ionique...) expliquent ces résultats qui traduisent l'impossibilité de prévoir rigoureusement la composition du gâteau résultant de la précipitation à la chaux.

V - Conclusion

La dissolution sélective du zinc dans des gâteaux d'hydroxydes métalliques est parfaitement envisageable. Il est possible dans des conditions opératoires bien précises d'extraire plus de 90 % du zinc sans entraîner la dissolution de la matrice. On a pu constater que l'augmentation de la température améliore le rendement d'extraction.

Les meilleurs résultats ont été obtenus pour l'utilisation de la tétraéthylènepentamine protonnée et de la triéthylènetétramine protonnée.

Une étude réalisée sur des gâteaux de teneurs variables en zinc montre qu'il n'est pas possible de définir une relation directe entre le taux de zinc extrait et le pourcentage de zinc initial dans le déchet.

Nous proposons de réaliser une étude sur un échantillon industriel.

PARTIE III

ETUDE D'UN GATEAU D'HYDROXYDES METALLIQUES RESULTANT DU TRAITEMENT D'UN EFFLUENT INDUSTRIEL

L'étude de la dissolution du zinc présent dans les gâteaux d'hydroxydes métalliques préparés au laboratoire doit maintenant être étendue à des échantillons industriels. Le choix des réactifs lixivants se porte tout naturellement vers la triéthylènetétramine protonnée ($H_2\text{trien}^{2+}$) et la tétraéthylènepentamine protonnée ($H_3\text{tetren}^{3+}$) qui ont donné les meilleurs résultats pour les opérations d'extraction du zinc dans les échantillons synthétiques. Les contraintes économiques ne permettant pas de travailler à des températures trop élevées, nous nous limiterons donc dans notre étude à des température maximales de 50 °C.

Il convient, d'autre part, d'utiliser un gâteau représentatif issu de la neutralisation à la chaux d'un effluent ne contenant que du fer et du zinc comme espèces métalliques. La composition de l'effluent industriel et le protocole de neutralisation qui permet d'aboutir au gâteau d'hydroxydes seront précisés dans cette étude.

I - Echantillon industriel

L'effluent industriel nous a été fourni par la société CEDILOR. Sa composition est précisée dans le tableau 2.III.1.

Tableau 2.III.1 : Composition initiale de l'effluent industriel

Espèces présentes	Concentrations	
	Moles/l	g/l
Zinc	$1,8 \cdot 10^{-2}$	1,17
Fer total	$4,78 \cdot 10^{-2}$	2,67
H^+	0,4	

La précipitation des hydroxydes portera sur 2 litres d'effluent. La solution est amenée à un pH 10,5 par addition de $Ca(OH)_2$. Le mélange réactionnel est homogénéisé durant 2 heures à température ambiante. Le mélange est filtré et le résidu solide est stocké sans précaution particulière. L'analyse du filtrat révèle les très faibles concentrations des espèces métalliques résiduelles en solution : $|\text{Fe}| \# 4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $|\text{Zn}^{2+}| \# 10^{-6} \text{ M}$. L'étude qui suit est réalisée sur le gâteau d'hydroxyde vieilli. Son analyse permet d'élaborer le tableau 2.III.2.

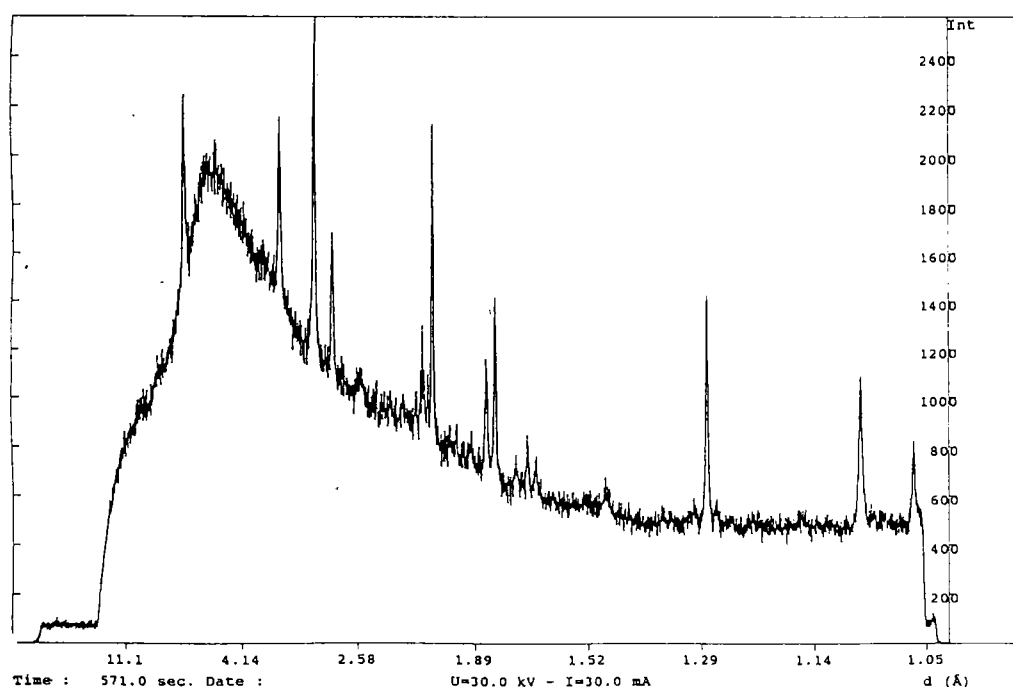
Tableau 2.III.2 : Composition du gâteau d'hydroxyde.

	% massique
Zinc	2,3
Fer	4,3
Calcium	18
fraction soluble	27
taux d'humidité	18
autres espèces (SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , OH...)	30,1

La composition de l'échantillon permet d'envisager la présence de quantités importantes de sulfate de calcium et de chlorure de calcium. La caractérisation du fer montre que ce dernier est présent au sein du gâteau vieilli uniquement au degré d'oxydation III.

Un cliché de diffraction des R.X a été réalisé sur ce gâteau. Les raies de diffraction X obtenues ont toutes été indexées et sont relatives des composés CaSO₄, xH₂O (0,5<x<1). Ce composé se forme par suite de la neutralisation à la chaux de solution contenant des sulfates. Il est responsable de l'augmentation importante de la masse du gâteau qui provoque la diminution des teneurs en métaux (fer, zinc...) au sein du résidu comme l'indique le tableau 2.III.2.

Figure 2.III.1 : Diffractogramme de l'échantillon d'hydroxydes métalliques.



II - Etude de la lixiviation du zinc

A) Protocole opératoire

Les expériences sont menées pour la tétraéthylènepentamine protonnée à 1,6 M ($H_3tetren^{3+}$: pH 9) et la triéthylènetétramine protonnée à 1 M (H_2trien^{2+} : pH 9) selon le même mode opératoire.

- Mélange réactionnel : 2 g de gâteau et 20 ml de réactif lixiviant.
- Temps de mise en contact : de 1 heure à 8 heures.
- Température de travail : 20 °C et 50 °C.

Le mélange est alors filtré et le résidu solide soigneusement lavé puis séché 2 heures à l'étuve à la température de 100 °C. Ce solide est attaqué par HCl 6 N à ébullition, conditionné en fiole de 100 ml et dosé par absorption atomique pour déterminer les teneurs en fer et en zinc.

B) Utilisation de la triéthylènetétramine protonnée

1) Lixiviation à température ambiante

La figure 2.III.2 représente le suivi de l'évolution de la teneur en zinc résiduel au cours du traitement de lixiviation par H_2trien^{2+} à 1 M à 20 °C. On observe une diminution notable du taux de zinc au sein du résidu solide qui atteint après 8 heures une valeur de 1,5 % en masse pour un pourcentage initial de 2,3 %.

Le tableau 2.III.présente l'évolution de la teneur en zinc et fer dans le résidu au cours de l'opération de lixiviation ainsi que le rendement d'extraction du zinc..

Figure 2.III.2 : Pourcentages massiques de zinc résiduel dans l'échantillon industriel au cours du traitement de lixiviation par $H_x\text{trien}^{x+}$ 1 M à température ambiante.

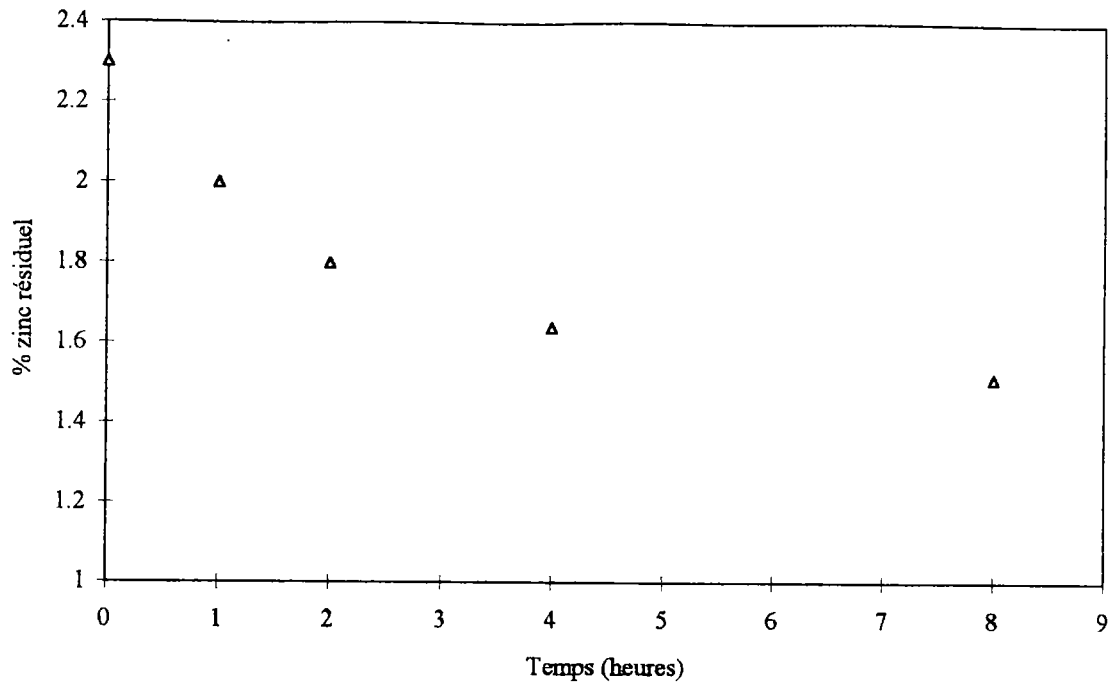


Tableau 2.III.3 : Données relatives à la lixiviation sélective de 2 g du gâteau d'hydroxydes métalliques.

temps (heures)	% massique de zinc dans le gâteau	% massique de fer dans le gâteau	% zinc solubilisé/ zinc total
0	2,3	4,3	0
1	2	8,91	51
4	1,64	8,4	60
8	1,51	8,3	60

Ce tableau traduit l'augmentation de la teneur massique en fer au sein du gâteau qui passe de 4,3 % dans le déchet initial à près de 9 %. Le dosage du fer dans la solution lixivante résultant indique une concentration en fer de l'ordre de 5 mg.l^{-1} , soit moins de 0,12 % de fer dissous par rapport à la teneur initiale du résidu. Ce résultat confirme la sélectivité de l'attaque qui permet d'extraire au bout de 8 heures 60 % du zinc total tout en laissant intacte la matrice ferrique.

2) Lixiviation à 50 °C

On envisage à présent de travailler à une température de 50 °C. La figure 2.III.3 et le tableau 2.III.5 résume les différents résultats obtenus pour cette étude.

Figure 2.III.3 : Pourcentage massique de zinc résiduel dans l'échantillon industriel au cours du traitement de lixiviation par $\text{H}_2\text{trien}^{\text{x+}}$ 1 M à 50 °C.

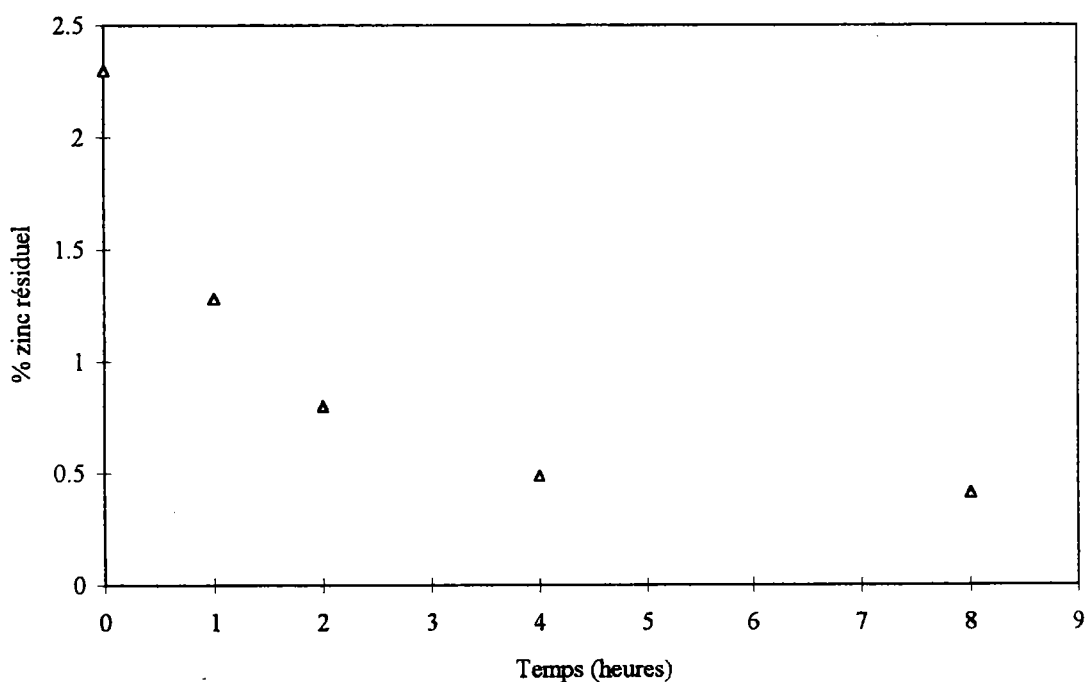


Tableau 2.III.4 : Données relatives à la lixiviation sélective de 2 g du gâteau d'hydroxydes métalliques par 20 ml de H_2 trien²⁺ 1 M à la température de 50 °C.

temps (heures)	% massique de zinc dans le gâteau	% massique de fer dans le gâteau	% zinc solubilisé/ zinc total
0	2,3	4,3	0
1	1,28	8,68	75
4	0,49	8	88
8	0,412	...	89

Ces résultats montrent que l'augmentation de température améliore le rendement d'extraction puisqu'après 4 heures, le taux de zinc dans le solide est amené à 0,49 % en masse, ce qui correspond à la solubilisation de près de 80 % du zinc initial. Pour ce même temps, le travail à température ambiante permet d'atteindre une valeur de 1,64 %. Si on prolonge le traitement, la quantité de zinc solubilisable par la triéthylènetétramine protonnée est quasiment constante même pour des durées de lixiviation de 8 heures. Ce résultat montre qu'une fraction du zinc est présent sous une forme non mobilisable.

On observe à nouveau l'augmentation du pourcentage massique de fer qui passe de 4,3 % à 8 %. La concentration en fer dans la solution de triéthylènetétramine protonnée après 4 heures d'attaque est de 20 mg.l⁻¹, ce qui représente 0,36 % du fer total. La sélectivité de l'attaque est donc effective même à la température de 50 °C.

B) Utilisation de la tétraéthylènepentamine protonnée

Nous proposons de comparer directement les résultats obtenus pour l'utilisation de tétraéthylènepentamine protonnée à 1,6 M pour un pH de 9 dans le cas d'un travail à 20 °C et à 50 °C. La figure 2.III.4 représente les suivis de l'évolution de la teneur en zinc au sein du résidu solide pour des temps compris entre 1 heure et 8 heures.

Figure 2.III.4 : Pourcentage massique de zinc résiduel dans l'échantillon industriel au cours du traitement de lixiviation de 2 g du solide par $H_3tetren^{3+}$ 1,6 M à différentes températures.

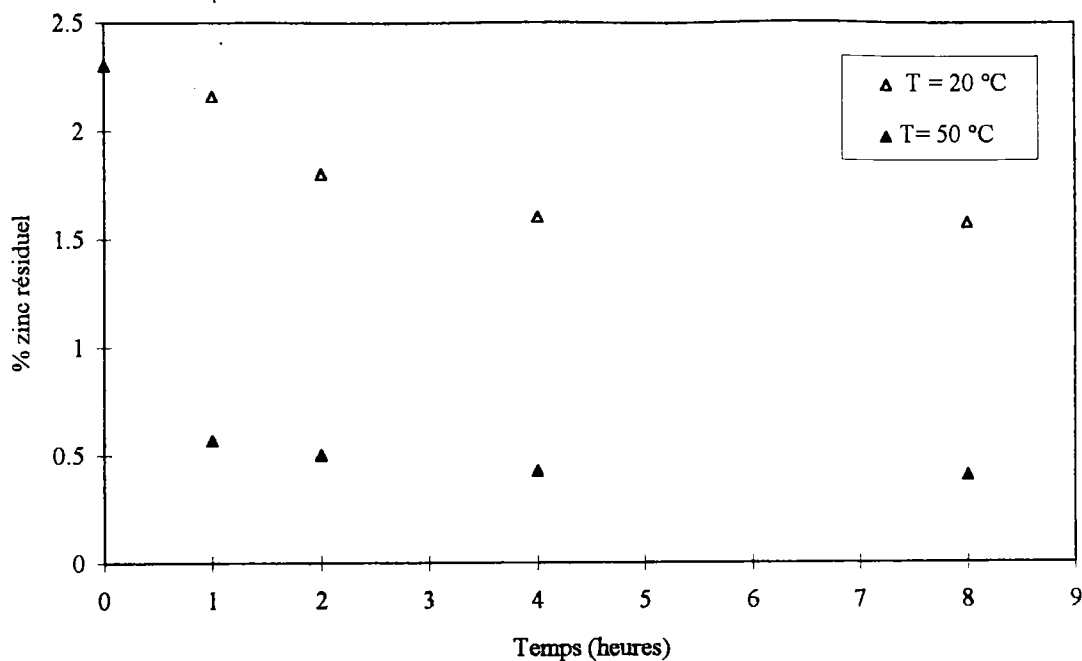


Tableau 2.III.4 : Données relatives à la lixiviation sélective de 2 g du gâteau d'hydroxydes métalliques par 20 ml de $H_3tetren^{3+}$ 1,6 M à température différentes températures.

temps (heures)	% massique de zinc dans le gâteau	% massique de fer dans le gâteau	% zinc solubilisé/ zinc total
0	2,30	4,3	
1 h à 20 °C	2,16	9,8	50
4 h à 20 °C	1,57	9,1	62
1 h à 50 °C	0,57	9,0	87
4 h à 50 °C	0,42	8,5	92

On observe une diminution significative de la teneur en zinc dans le résidu solide pour la lixiviation à 50 °C. 1 heure de mise en contact suffit pour abaisser cette valeur à 0,5 % en masse. A cet instant, la tétraéthylènepentamine protonnée permet d'extraire 94 % du zinc total. Pour ce même temps, à 20 °C, le taux d'extraction n'est que de 77 % ce qui représente un pourcentage massique de zinc résiduel dans le solide traité de 2,16 %.

A 50 °C, les résultats obtenus pour la tétraéthylène-pentamine similaires à ceux résultant de l'utilisation de la triéthylène-tétramine. Le premier conduit à un taux de zinc résiduel de 0,42 % en masse dans le solide après 4 heures de mise en contact contre 0,49 % pour le second.

Le contrôle du taux de fer solubilisé dans la tétraéthylène-pentamine protonnée à 1,6 M indique une concentration inférieure à 40 mg.l⁻¹ soit moins de 1 % en masse de fer total.

C) Discussion

Ce travail nous a permis d'étudier le comportement d'un gâteau d'hydroxydes métalliques industriel vis à vis des solutions lixiviantes de tétraéthylène-pentamine protonnée à 1,6 M à pH 9 et de triéthylène-tétramine protonnée à 1 M à pH 9. Au terme de cette étude, il apparaît que la réactivité des formes zincifères présentes au sein du gâteau évolue considérablement lorsqu'on augmente la température de travail. Les rendements d'extraction obtenus pour un travail à 50 °C sont nettement meilleurs que ceux constatés à 20 °C. Le taux de zinc dans le résidu solide issu des opérations de lixiviation est sensiblement le même pour un travail à 50 °C quelque soit le réactif employé. Après 4 heures de traitement, on atteint un palier aux environs de 0,5 % en masse de zinc qui n'évolue que très lentement même au bout de 8 heures de mise en contact. Les différents résultats nous permettent d'établir le tableau 2.III.5 qui indique la composition en élément métallique dans le résidu solide et dans la solution lixiviante après un traitement de 4 heures.

Tableau 2.III.5 : Comparaison de l'efficacité des différentes solutions lixiviantes.

	Résidu solide		Solution lixiviante	
	% massique de fer	% massique de zinc	Zinc (Moles/l)	Fer (Moles/l)
triéthylène-tétramine protonnée température : 20 °C	8,4	1,64	$1,74 \cdot 10^{-2}$	10^{-4}
triéthylène-tétramine protonnée température : 50 °C	8	0,49	$2,55 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-4}$
tétraéthylène-pentamine protonnée température : 20 °C	9,13	1,57	$1,74 \cdot 10^{-2}$...
tétraéthylène-pentamine protonnée température : 50 °C	8,5	0,42	$2,62 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-4}$

Ces valeurs démontrent la sélectivité des réactions de dissolution qui conduisent à des solutions lixiviantes contenant essentiellement du zinc et très peu de fer. Compte tenu de la perte en masse du solide au cours des traitements, il est difficile de faire une transposition directe entre le nombre de moles de zinc extrait et le pourcentage massique de zinc résiduel dans la matrice. Toutefois, malgré une diminution systématique d'environ 40 % de la masse du gâteau, on constate une baisse significative du taux de zinc de 2,3 % en masse à moins de 0,5 %. Cette valeur n'évolue par la suite que très lentement ce qui compromet la possibilité d'extraire la totalité du zinc. La formation de composés de type ferrite de zinc au cours de la coprécipitation à la chaux des effluents usés, puis lors du vieillissement du précipité, peut expliquer la présence de cette fraction non mobilisable.

CONCLUSION
SUR LE CHAPITRE 2

Au terme de cette étude, nous avons mis en évidence que des quantités importantes d'hydroxyde de zinc sont solubilisées en milieu thiosulfate d'ammonium, tétraéthylènepentamine protonnée et triéthylènetétramine protonnée, réactifs conjuguant effet de complexation et de pH. De plus, la faible solubilité de l'hydroxyde de fer dans ces milieux, a permis d'envisager une transposition aux gâteaux d'hydroxydes.

Ces opérations menées, dans un premier temps, sur un gâteau synthétique montrent que la tétraéthylènepentamine protonnée et la triéthylènetétramine protonnée permettent la dissolution sélective d'une part importante du zinc présent dans les résidus solides en laissant intacte la matrice ferrique.

Tableau 2.III.6 : Rendement d'extraction du zinc sur échantillon synthétique et échantillon réel (en %).

	H₂trien²⁺		H₃tetren³⁺	
	20 °C	50 °C	20 °C	50 °C
Echantillon synthétique	68	95	89	98
Echantillon industriel	55	80	58	90

Le tableau 2.III.7 montre que la quasi totalité du zinc peut être éliminée par ces opérations de lixiviation. Les quantités de zinc non solubilisé peuvent être expliquées par la différence de réactivité entre Zn(OH)₂ et des formes minéralogiques du zinc telles que ZnFe₂O₄, Zn_xFe_{3-x}O₄ qui apparaissent au cours des opérations de neutralisations par la chaux et lors du vieillissement du précipité.

L'étude réalisée sur un effluent réel montre que la précipitation à la chaux des cations métalliques présents dans l'effluent conduit aussi à la formation d'une quantité importante de sulfate de calcium liée à la présence de l'anion SO₄²⁻ dans le déchet. Ce composé est responsable de l'augmentation de la masse du solide qui provoque inévitablement la diminution des teneurs en espèces métalliques.

De ce fait, le résidu solide issu des opérations de lixiviation sélective n'est pas suffisamment riche en fer pour pouvoir envisager une réorientation directe vers la filière sidérurgique.

Au vu de ces résultats, nous pouvons envisager un certain nombre de voies pour le devenir des produits résultant des opérations de dissolution sélectives.

- Après traitement, le résidu solide contient une fraction de zinc non mobilisable dans les milieux lixivants étudiés. On peut donc considérer que le gâteau, débarrassé des espèces toxiques mobilisables, est décontaminé. Il reste à trouver à ce produit chimiquement inerte une filière de valorisation puisque la voie sidérurgique est pour l'instant compromise, le gâteau ne respecte pas le cahier des charges de la sidérurgie. Ce produit peut être recyclé, valorisé comme charge ou remblai.
- Le zinc extrait peut être récupéré dans le lixiviat par des techniques qui doivent faire l'objet d'une étude approfondie. On peut envisager tout simplement des techniques de séparation par précipitation des sulfures ou des techniques plus élaborées comme l'électrolyse.
- Une fois débarrassé des métaux qu'il contient, le réactif de dissolution sélective peut être directement recyclé dans le procédé de traitement.

Ce procédé, basé sur une politique de recyclage permet de diminuer considérablement le volume des déchets susceptibles d'être stockés en centre d'enfouissement technique de classe 1. Il conduit à la détoxification des boues d'hydroxydes métalliques et à la récupération de la part valorisable en vu de son recyclage. D'autre part, la possibilité de recyclage des réactifs de lixiviation doit permettre de minimiser le coût des différents procédés de traitement et présente l'avantage d'éviter toute pollution secondaire.

CHAPITRE 3

VALORISATION MATIERE DES EFFLUENTS INDUSTRIELS PAR PRECIPITATION SELECTIVE

Ce chapitre propose une nouvelle voie de valorisation des effluents liquides industriels par rapport aux procédés existant (cémentation, échange d'ions, réduction électrochimique...). Ce procédé met à profit la réactivité des cations métalliques vis à vis de solutions sulfurantes. Par des opérations de précipitation sélective des sulfures métalliques, il apparaît envisageable de réaliser la séparation des différents constituants du mélange.

Le choix du réactif sulfurant c'est tout de suite porté sur les solutions de polysulfures dont les modes de synthèse ont déjà été précisés. L'utilisation des polysulfures comme réactif de précipitation sélective des cations métalliques présente de nombreux avantages que nous développerons dans ce chapitre.

La 1^{ère} partie de ce travail étudiera de manière théorique la sélectivité des réactions de précipitation des sulfures métalliques. Nous étendrons cette étude à la recherche d'un capteur permettant le suivi de l'évolution de la sulfuration au cours de l'ajout de la solution sulfurante.

Dans la seconde partie, nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus pour le suivi de l'évolution du pH et du potentiel lors de l'ajout de polysulfures dans des mélanges de différents cations métalliques (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}). Ce travail doit aboutir à la connaissance des réactions mises en jeu et au contrôle de leur sélectivité.

La partie III proposera le traitement d'un effluent industriel chargé en fer et en zinc dans une optique de valorisation matière. Ce travail doit permettre la mise en place d'un protocole opératoire défini permettant l'extension à d'autres types d'effluent.

CHOIX D'UN REACTIF DE PRECIPITATION

L'utilisation des polysulfures comme réactif de précipitation sélective des cations métalliques présente de nombreux avantages. La différence essentielle par rapport à des solutions de sulfures est qu'ils sont beaucoup moins oxydables donc plus stables. La manipulation de ce réactif ne demande pas de précaution particulière comme c'est le cas pour les sulfures ce qui facilite son stockage.

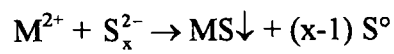
Les polysulfures développent vis-à-vis des cations métalliques deux propriétés très intéressantes que nous nous proposons d'exploiter dans ce travail :

- ils forment des sulfures métalliques très insolubles

- ils présentent un pouvoir réducteur qui peut-être mis à profit dans le traitement des effluents contenant des oxydants.

■ Pouvoir sulfurant

L'action des polysulfures sur les cations métalliques en solution est représenté par la réaction



Des essais préparatoires ont montré que la formation des sulfures métalliques est effective même à des pH proches de 3. Pour ces pH, nous n'avons pas constaté un dégagement significatif de H₂S. Ces essais permettent d'envisager le traitement des solutions chargées en métaux dans des milieux acides.

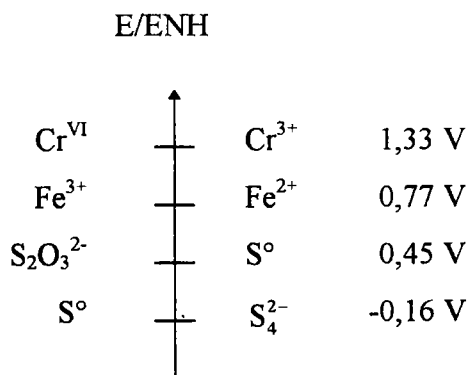
■ Pouvoir réducteur

Outre leur pouvoir sulfurant vis-à-vis des cations métalliques, les polysulfures développent des propriétés oxydo-réductrices très intéressantes.

Tableau 3.1 : Potentiel rédox de quelques couples engageant les polysulfures [20].

	E / ENH
$S_2O_3^{2-} / S_4^{2-}$	+ 0,297 V
S^0 / S_4^{2-}	- 0,164 V
S_4^{2-} / S_5^{2-}	- 0,426 V

Le tableau 1 donne les valeurs des potentiels normaux de quelques uns de ces couples. Le caractère réducteur de ce composé apparaît clairement si on place sur une échelle de potentiel les différents couples rédox des oxydants métalliques que nous sommes amenés à rencontrer dans les effluents industriels.



On voit que la position des potentiels normaux des différents couples considérés permet d'envisager la réduction du Cr^{VI} et du Fe^{3+} avec formation de soufre colloïdal. De plus, la différence de potentiel proche de 1 Volt entre le couple Cr^{VI} / Cr^{3+} et le couple du soufre S^0 montre que la réduction du Cr^{VI} et du Fe^{3+} par le soufre colloïdal est thermodynamiquement possible. Il conviendra donc lors de l'exploitation des données expérimentales de prendre en compte cette réaction hétérogène .

PARTIE I

APPROCHE GENERALE

L'étude qui suit propose une approche théorique des différents mécanismes de précipitation des cations métalliques en présence d'un réactif sulfurant. Avant toute chose, nous rappellerons que les réactions de précipitation sont régies par des constantes thermodynamiques et que l'ordre d'apparition des composés est prévisible. Dans un second temps, il conviendra de montrer que la précipitation sélective des sulfures est possible et qu'elle est quantitative. Ces points parfaitement définis, nous étudierons la possibilité de mise en place d'un capteur permettant le suivi de l'avancement des réactions de sulfuration et nous expliciterons la réponse de ce capteur dans différents cas de figure.

Dans le but de faciliter la compréhension des phénomènes, ce développement est fait pour l'utilisation comme réactif sulfurant d'une solution de sulfure.

I - Prévion des séparations d'ions métalliques par précipitation sélective de leurs sulfures

Les sulfures forment avec de nombreux cations des composés insolubles de type M_yS_z ou Ms_x caractérisés par leurs produits de solubilité K_s .

$$K_s = [M]^y[S]^z \text{ ou } [M][S]^x$$

Tableau 3.I.1 : Constante de solubilité de quelques sulfures métalliques [20].

$Zn^{2+} + S^{2-} \rightarrow ZnS \downarrow$	$pK_s = 21,6 (\beta) ; 23,8 (\alpha)$
$Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeS \downarrow$	$pK_s = 16$
$Ni^{2+} + S^{2-} \rightarrow NiS \downarrow$	$pK_s = 18,5 (\alpha) ; 24 (\beta) ; 25,7 (\gamma)$
$Pb^{2+} + S^{2-} \rightarrow PbS \downarrow$	$pK_s = 27,9$
$Cd^{2+} + S^{2-} \rightarrow CdS \downarrow$	$pK_s = 26$
$Mn^{2+} + S^{2-} \rightarrow MnS \downarrow$	$pK_s = 11,6 (\text{rose}) ; 12,6 (\text{vert})$
$Cu^{2+} + S^{2-} \rightarrow CuS \downarrow$	$pK_s = 35,4$

La solubilité des sulfures métalliques est conditionnée par le pH. Il convient donc de déterminer les produits de solubilité conditionnelle des précipités notés $K_{s_{\text{cond}}}$ qui tient compte des effets de complexation du cation métallique et des propriétés acido-basiques du sulfure.

Soit CM la concentration totale de toutes les espèces qui contiennent l'élément métallique. Si on ne tient compte que de la formation des complexes hydroxydes, CM s'exprime par :

$$CM = [M] + \sum_i M(OH)_i = [M] \cdot \alpha M(OH)$$

De la même manière, on peut définir une relation liant la concentration en sulfure libre à l'acidité de la solution. Les sulfures sont des anions possédant des propriétés basiques dont les constantes d'acidités données pour les couples H_2S/HS^- et HS^-/S^{2-} sont respectivement de 7 et 13. La concentration en S(-II) dans la solution est définie par la relation :

$$[S(-II)] = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S]$$

$$[S(-II)] = [S^{2-}] \left(1 + \frac{[H^+]}{10^{-13}} + \frac{[H^+]^2}{10^{-20}} \right) = [S^{2-}] \cdot \alpha SH$$

La combinaison des effets αSH et $\alpha M(OH)$ permet de définir la constante de solubilité conditionnelle.

$$K_{S_{cond}} = CM \cdot [S(-II)]$$

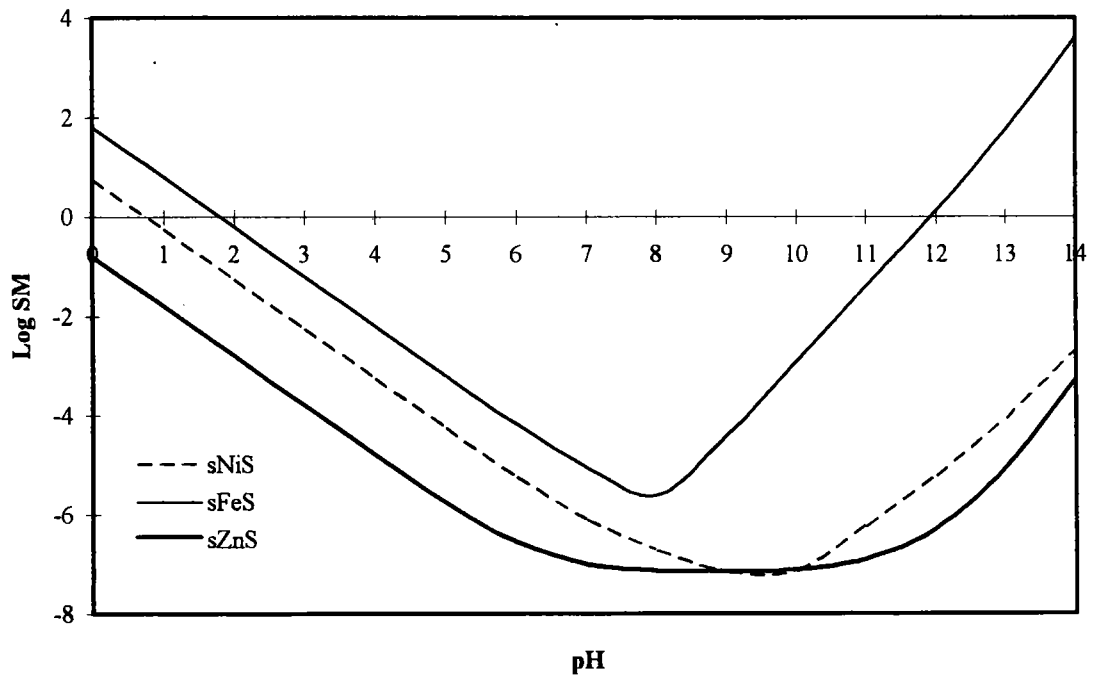
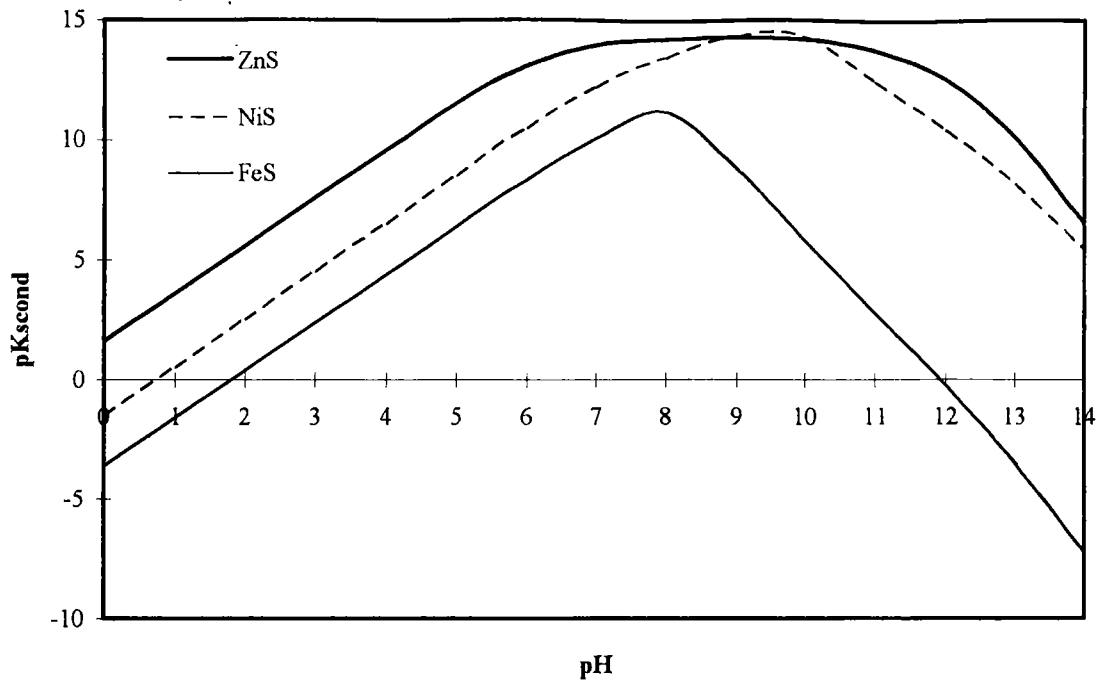
$$K_{S_{cond}} = [M] \cdot [S^{2-}] \cdot \alpha SH \cdot \alpha M(OH)$$

$$\text{et } pK_{S_{cond}} = pK_s - \text{Log } \alpha SH - \text{Log } \alpha M(OH)$$

Tableau 3.I.2 : Constante d'acidité de quelques cations métalliques [20]

	pKa
$Zn^{2+} + H_2O \rightarrow ZnOH^+ + H^+$	9
$Ni^{2+} + H_2O \rightarrow NiOH^+ + H^+$	9,3
$Fe^{2+} + H_2O \rightarrow FeOH^+ + H^+$	10
$Fe^{3+} + H_2O \rightarrow FeOH^{2+} + H^+$	2,3
$Pb^{2+} + H_2O \rightarrow PbOH^+ + H^+$	7,8

Figure 3.I.1 : Constantes de solubilités conditionnelles et diagrammes de solubilités de quelques sulfures métalliques en fonction de l'évolution de pH.

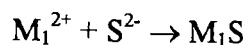


A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure 3.I.1 les variations des produits de solubilité conditionnelle de plusieurs sulfures métalliques (FeS, NiS, ZnS) en fonction du pH. L'allure de ces courbes permet d'évaluer instantanément lequel des composés précipitera en premier et pour quelles conditions de milieu. Pour des pH inférieurs à 8 et pour des concentrations voisines en zinc(II), fer(II) et nickel(II), ZnS précipite le premier, puis suivent NiS et FeS. On voit que pour des conditions de milieu parfaitement définies, la séparation des cations métalliques par précipitation de leurs sulfures respectifs est envisageable.

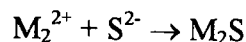
Cette méthode ne présente un intérêt que si les réactions permettent d'aboutir à des séparations parfaitement sélectives. Nous nous proposons donc d'étudier l'évolution de la quantitativité des réactions de précipitation engageant plusieurs espèces métalliques.

II - Etude de la sélectivité des réactions de précipitation.

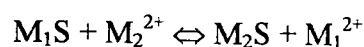
Soit M_1^{2+} et M_2^{2+} qui forment avec S^{2-} les sulfures M_1S et M_2S de constante respective pKs_1 et pKs_2 . Nous posons $pKs_1 > pKs_2$ et $[M_1^{2+}] = [M_2^{2+}]$. A la première goutte de sulfure versée on observe la réaction :



Au volume équivalent, c'est à dire lorsque M_1^{2+} est totalement consommé, le second sulfure commence à précipiter selon la réaction



Il convient de déterminer la pureté des produits précipités que l'on peut atteindre lors de ces séparations. La sélectivité des précipitations dépend des concentrations des cations en présence et du Ks de leurs sulfures respectifs. Plus l'écart entre les pKs sera grand et meilleur sera la sélectivité de la séparation. A la première équivalence, la concentration en M_1^{2+} résiduelle provient de l'équilibre :



avec pour constante $K = \frac{Ks_1}{Ks_2} = \frac{[M_1^{2+}]}{[M_2^{2+}]}$

La concentration en M_1^{2+} est donnée par la relation $[M_1^{2+}] = [M_2^{2+}] \cdot \frac{K}{K+1}$

Le tableau 3.I.3 donne les concentrations en métaux résiduels M_1^{2+} à l'équivalence pour différents mélanges M_1^{2+} , M_2^{2+} de concentration 0,1 M.

Tableau 3.I.3 : Sélectivité des réactions de précipitation pour différents cations avec $[M_1^{2+}] = [M_2^{2+}] = 0,1$ M.

M_1^{2+}	M_2^{2+}	$\frac{K}{K+1}$	$[M_1^{2+}]$ résiduel (moles / l)
Zn^{2+}	Fe^{2+}	$3,98 \cdot 10^{-8}$	$3,98 \cdot 10^{-9}$
Zn^{2+}	Ni^{2+}	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$5,00 \cdot 10^{-7}$
Pb^{2+}	Zn^{2+}	$6,27 \cdot 10^{-3}$	$6,27 \cdot 10^{-4}$
Pb^{2+}	Ni^{2+}	$3,16 \cdot 10^{-8}$	$3,16 \cdot 10^{-9}$
Pb^{2+}	Fe^{2+}	$2,51 \cdot 10^{-10}$	$2,51 \cdot 10^{-11}$
Ni^{2+}	Fe^{2+}	$7,88 \cdot 10^{-3}$	$7,88 \cdot 10^{-4}$

On voit que la séparation quantitative des métaux considérés par précipitation de leurs sulfures est possible. Par exemple, pour une solution de Fe^{2+} et Ni^{2+} , la quantitativité de la réaction montre que le fer peut-être obtenu avec un taux de nickel inférieur à 1 pour 1000. Le début de précipitation du sulfure de fer se produit pour une concentration en nickel résiduel de $7,88 \cdot 10^{-4}$ M alors que fer est encore à 0,1 M en solution. Dans le cas de mélanges complexes fer(II), zinc(II), nickel(II) et plomb(II), l'ordre d'apparition des réactions de précipitation est PbS, ZnS, NiS et FeS.

III - Recherche d'un capteur

Pour pouvoir réaliser des séparations sélectives, il est indispensable de posséder des informations sur l'avancement de la réaction de précipitation. Il faut entre autre connaître avec exactitude la fin de précipitation de chaque sulfure métallique. Nous proposons d'étudier de manière théorique la réponse d'une électrode d'argent métal plongée dans des solutions complexes de cations métalliques dans laquelle se produisent des réactions de précipitation engageant des sulfures.

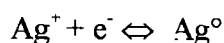
A) Approche du phénomène

Les électrodes au sulfure d'argent ont été très utilisées dans les dosages argentimétriques des solutions de sulfures et de polysulfures [12, 24] mais nous pouvons également signaler l'utilisation comme électrode indicatrice du potentiel, d'une électrode d'argent métal [1, 25]. C'est ce type d'électrode que nous considérons dans la suite de notre étude.

Les électrodes d'argent sont largement utilisées dans le suivi potentiométrique des réactions de précipitation des halogénures d'argent (AgCl , AgI ...). De manière plus générale, la plupart des espèces formant des composés très peu solubles avec les ions argent supposent des réactions de précipitation dont l'avancement peut-être contrôlé par un suivi potentiométrique utilisant le couple Electrode d'argent métal / Electrode de référence. C'est le cas des solutions de sulfures et de polysulfures qui forment avec l'argent des précipités très insolubles : $\text{pK}_s(\text{Ag}_2\text{S}) = 49,2$ [20].

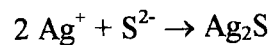
B) Réaction engageant des ions argent

Le potentiel que prend une électrode est lié aux phénomènes qui se produisent à sa surface. Si on considère la réaction se produisant à la surface d'une électrode d'argent métal baignant dans une solution d'argent on peut écrire :

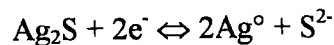


soit $E = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}^0) + 0,06 \text{ Log } [\text{Ag}^+]$

Le potentiel est donné par cette équation tant qu'il existe encore des ions Ag^+ libres en solution. Lors de l'ajout de sulfures on observe la réaction :



Lorsque tous les Ag^+ sont consommés, le potentiel mesuré est relatif à l'équilibre

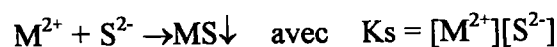


soit $E = E^\circ(\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}^0) + 0,03 \text{ Log } \frac{1}{[\text{S}^{2-}]}$ et $E^\circ(\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}^0) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}^0) - 0,03 \text{ pKs}(\text{Ag}_2\text{S})$

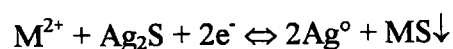
où le potentiel ne dépend que de la constante de solubilité K_s du couple $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}^+, \text{S}^{2-}$ et de la concentration en sulfure. Cette différence de potentiel se traduit par une inflexion très nette sur la courbe. Les travaux menés sur ce sujet conduisent à l'obtention de faisceaux de courbes parfaitement exploitables, que ce soit pour des solutions de sulfures ou de polysulfures.

C) Réaction engageant un autre cation métallique

Il est intéressant d'étudier d'un point de vu théorique le potentiel que prend une électrode d'argent métal immergée dans une solution contenant un cation métallique M^{2+} autre que Ag^+ et dont le sulfure MS est lui aussi insoluble. A la première goutte de sulfure, on observe la réaction



Compte tenu du produit de solubilité de Ag_2S , la réaction qui se produit à la surface de l'électrode d'argent métal est régie par le système



et le potentiel qui s'y établit est donné par la relation

$$E = E^\circ(\text{Ag}_2\text{S}, \text{M}^{2+}/\text{Ag}^\circ, \text{MS}\downarrow) + 0,03 \text{ Log } [\text{M}^{2+}]$$

avec $E^\circ(\text{Ag}_2\text{S}, \text{M}^{2+}/\text{Ag}^\circ, \text{MS}\downarrow) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}^\circ) - 0,03 \text{ pKs}(\text{Ag}_2\text{S}) + 0,03 \text{ pKs}(\text{MS})$

Le tableau 5 donne les valeurs des potentiels $E^\circ(\text{Ag}_2\text{S}, \text{M}^{2+}/\text{Ag}^\circ, \text{MS}\downarrow)$ de différentes solutions de cations métalliques lors de l'ajout de sulfure.

Tableau 3.I.4 : Potentiels théoriques $E^\circ(\text{Ag}_2\text{S}, \text{M}^{2+}/\text{Ag}^\circ, \text{MS}\downarrow)$

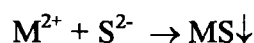
Cation	$E^\circ(\text{Ag}_2\text{S}, \text{M}^{2+}/\text{Ag}^\circ, \text{MS}\downarrow)$ (Volts)
Pb^{2+}	+ 0,104
Zn^{2+} (ZnS α)	+ 0,038
Ni^{2+} (NiS α)	- 0,121
Fe^{2+}	- 0,184

Les écarts entre les potentiels théoriques E° calculés pour les différents couples sont significatifs. La réponse de l'électrode doit permettre de distinguer une évolution du potentiel mesuré pour chaque réaction de précipitation.

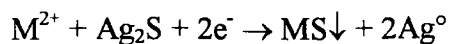
Nous proposons de définir un modèle permettant de tracer théoriquement l'évolution du potentiel pris par une électrode d'argent métal dans une solution de cations métalliques lors de l'ajout de sulfures.

α) Equilibre régissant le potentiel

A la première goutte de sulfure versé, on observe la réaction :



Le potentiel qu'indique l'électrode d'argent est régi par l'équilibre



$$\text{soit } E = E^\circ(Ag_2S, M^{2+}/Ag^\circ, MS\downarrow) + 0,03 \text{ Log } [M^{2+}] \quad (1)$$

Lorsque tout le sulfure $MS\downarrow$ est précipité, la quantité de zinc en solution est fonction de la solubilité de ZnS soit : $MS \Leftrightarrow M^{2+} + S^{2-}$ et $[M^{2+}] = \sqrt{K_s}$

$$\text{A l'équivalence on a } E = E^\circ(Ag_2S, M^{2+}/Ag^\circ, MS\downarrow) + 0,03 \text{ Log } \sqrt{K_s} \quad (2)$$

Après l'équivalence, on se trouve en présence d'un excès de sulfure. Le potentiel mesuré est celui d'une électrode d'argent plongeant dans une solution de sulfure de concentration $[S^{2-}]$, et est donné par

$$\text{et } E = E^\circ(Ag_2S/Ag^\circ) + 0,03 \text{ Log } \frac{1}{[S^{2-}]} \quad (3)$$

avec $E^\circ(Ag_2S/Ag^\circ) = - 0,676 \text{ Volt / ENH}$

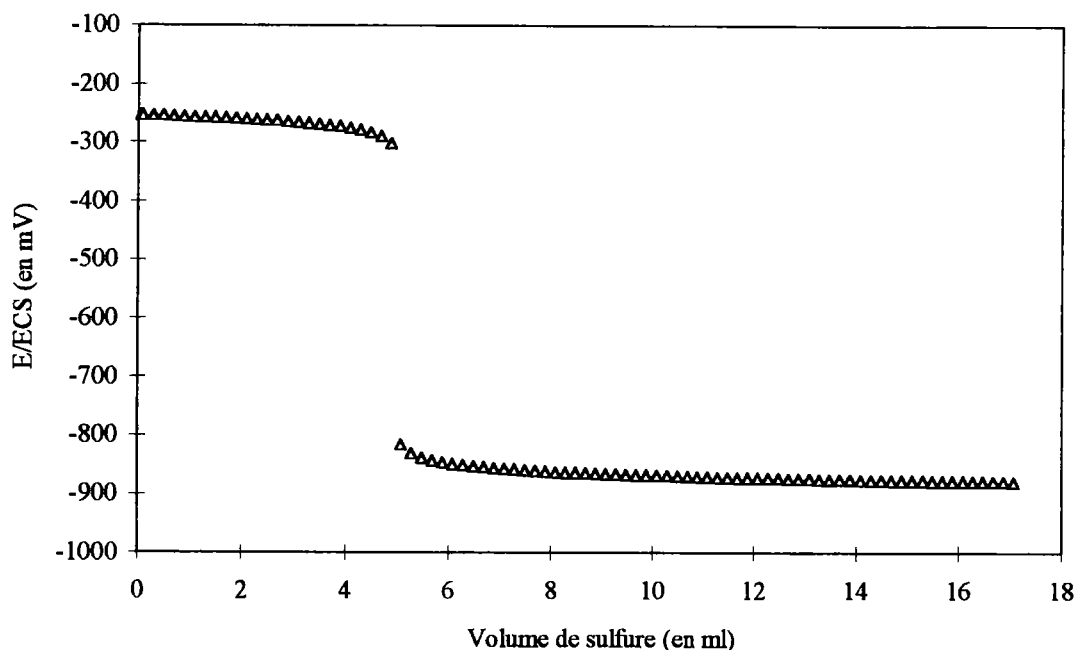
Les équations (1), (2) et (3) relatives au potentiel de NERNST à l'électrode d' Ag° permettent de tracer la courbe : $E(Ag_2S, M^{2+}/Ag^\circ, MS\downarrow) = f(\text{volume de } S^{2-})$

β) Allure de la courbe de suivi potentiométrique

Les paramètres choisis pour tracer le faisceau de la figure 3.I.2 sont les suivants :

- 50 ml d'une solution à $5 \cdot 10^{-2}$ M en Zn^{2+}
- une solution titrante de S^{2-} à 0,5 M

figure 3.I.2 : Evolution théorique du potentiel indiqué par une électrode d'argent métal dans une solution de Zn^{2+} lors de l'ajout de sulfure.



L'allure du faisceau obtenu pour le suivi de la réaction de sulfuration d'une solution de zinc(II) est parfaitement défini par le calcul théorique. Nous étendons maintenant notre étude à des solutions plus complexes mettant en présence plusieurs cations métalliques. Ce travail doit nous permettre de prévoir l'évolution du potentiel pris par une électrode d'argent métal lorsque des réactions de précipitation se mettent successivement en place.

D) Réaction engageant plusieurs cations métalliques

L'étude précédente a montré que lorsque plusieurs cations métalliques coexistent en solution, l'ordre de précipitation est régi par les constantes de solubilité de leurs sulfures. Le sulfure métallique qui précipite en premier est celui qui possède le pKs le plus grand. Dans le cas d'un mélange Fe^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+} c'est le sulfure de zinc (pKs = 21,6) qui précipitera le premier puis le sulfure de nickel (pKs = 18,5) et enfin le sulfure de fer (pKs = 16). Les réactions successives qui se produisent à l'électrode d'argent métal au cours de l'ajout de sulfures sont les suivantes:

(1) En solution, on observe l'apparition de sulfure de zinc : $\text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{ZnS}\downarrow$

A l'électrode d'argent, on a à l'équilibre : $\text{Zn}^{2+} + \text{Ag}_2\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ZnS}\downarrow + 2\text{Ag}^\circ$

Le potentiel est défini par $E = E^\circ(\text{Ag}_2\text{S}, \text{Zn}^{2+}/\text{Ag}^\circ, \text{ZnS}\downarrow) + 0,03 \text{ Log } [\text{Zn}^{2+}]$

(2) Lorsque tout le sulfure de zinc a précipité, NiS commence à précipiter : $\text{Ni}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{NiS}\downarrow$

A l'électrode d'argent, on a à l'équilibre : $\text{Ni}^{2+} + \text{Ag}_2\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NiS}\downarrow + 2\text{Ag}^\circ$

et le potentiel est $E = E^\circ(\text{Ag}_2\text{S}, \text{Ni}^{2+}/\text{Ag}^\circ, \text{NiS}\downarrow) + 0,03 \text{ Log } [\text{Ni}^{2+}]$

(3) Le sulfure de fer précipite en dernier selon : $\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{FeS}\downarrow$

L'équilibre qui se met en place à l'électrode d'argent est : $\text{Fe}^{2+} + \text{Ag}_2\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{FeS}\downarrow + 2\text{Ag}^\circ$

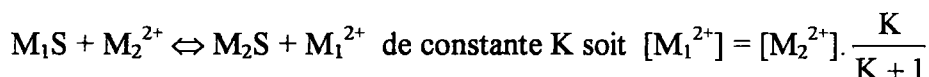
et le potentiel est donné par $E = E^\circ(\text{Ag}_2\text{S}, \text{Fe}^{2+}/\text{Ag}^\circ, \text{FeS}\downarrow) + 0,03 \text{ Log } [\text{Fe}^{2+}]$

(4) Tous les cations ont précipité et on se retrouve en excès de sulfure, le potentiel de l'électrode d'argent est identique à celui pris dans une solution de sulfure et il ne dépend que de la constante de solubilité du sulfure d'argent et de la concentration en sulfure.

$$E = E^\circ(\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}^\circ) + 0,03 \text{ Log } \frac{1}{[\text{S}^{2-}]}$$

Recherche du potentiel de fin de précipitation de chaque cation métallique

Nous avons vu précédemment que lorsqu'un sulfure métallique $M_1\text{S}$ a fini de précipiter et que dans cette même solution un second sulfure $M_2\text{S}$ commence à précipiter, la quantité de M_1^{2+} résiduel est défini par l'équilibre



Le potentiel correspondant à la fin de la précipitation de $M_1\text{S}$ est égale à

$$E = E^\circ(\text{Ag}_2\text{S}, M^{2+}/\text{Ag}^\circ, \text{MS}\downarrow) + 0,03 \text{ Log } \left([M_2^{2+}] \cdot \frac{K}{K+1} \right)$$

Pour le mélange Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} nous pouvons prévoir les potentiels de fin de précipitation de NiS et ZnS .

Tableau 3.I.5 : Potentiel de fin de précipitation par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS)

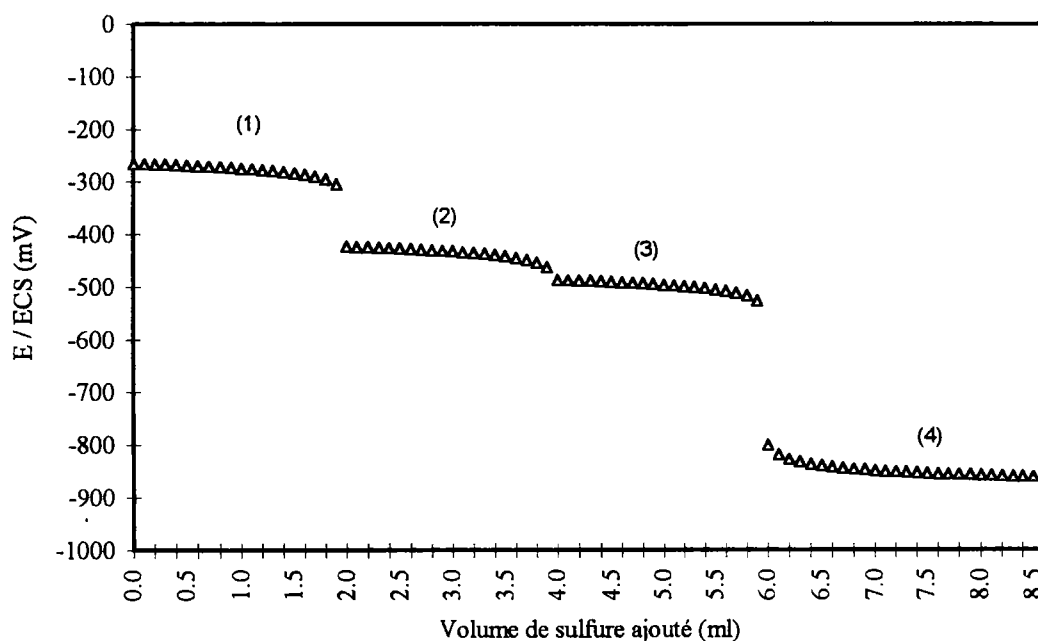
ZnS	- 0,42 V
NiS	- 0,51 V

Allure de la courbe de suivi potentiométrique

Les paramètres choisis pour tracer le faisceau de la figure 3.I.3 sont les suivants :

- 100 ml d'une solution à 10^{-2} M en Zn^{2+} , 10^{-2} M en Ni^{2+} et 10^{-2} M en Fe^{2+}
- une solution titrante de S^{2-} à 0,5 M

Figure 3.I.3 : Evolution du potentiel indiqué par une électrode d'argent métal dans une solution de zinc, fer et nickel lors de l'ajout de sulfure.

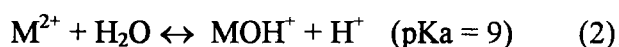


Le tracé théorique du potentiel en fonction de l'ajout de sulfure permet de mettre en évidence la fin de chaque réaction de précipitation. Il convient bien entendu de vérifier expérimentalement la validité de ce développement théorique. Le travail qui suit se propose de suivre l'évolution du potentiel pris par l'électrode lors de développement des réactions de sulfuration pour différents cations métalliques.

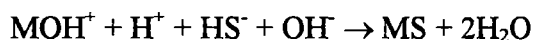
E) Evolution du pH

Le développement précédent a montré que l'addition de sulfures dans une solution de cations métalliques peut être contrôlée par suivi potentiométrique utilisant une électrode d'argent métal. L'évolution de ce potentiel est directement lié à la concentration des espèces en solution.

Si nous considérons le caractère basique de l'ion sulfure, dont les constantes d'acidité sont respectivement de 7 et 13, et le caractère acide des différents cations étudiés (tableau 3.I.3), nous pouvons supposer une variation du pH lors de la réaction de sulfuration. La réaction qui se développe peut être assimilée au couplage d'une réaction acido-basique et d'une réaction de précipitation avec M^{2+} l'acide et S^{2-} la base.



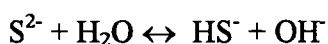
soit la relation globale



où on constate effectivement la consommation des protons. L'équilibre (1) indique que le caractère acide de Me^{2+} impose le pH tant que l'espèce est présente en solution. Ce pH est donné par la relation

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \text{Log} [M^{2+}]$$

Lorsque la totalité du cation métallique M^{2+} est précipité, le pH est imposé par l'excès de réactif sulfurant, soit :



et

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \text{Log} [S^{2-}]$$

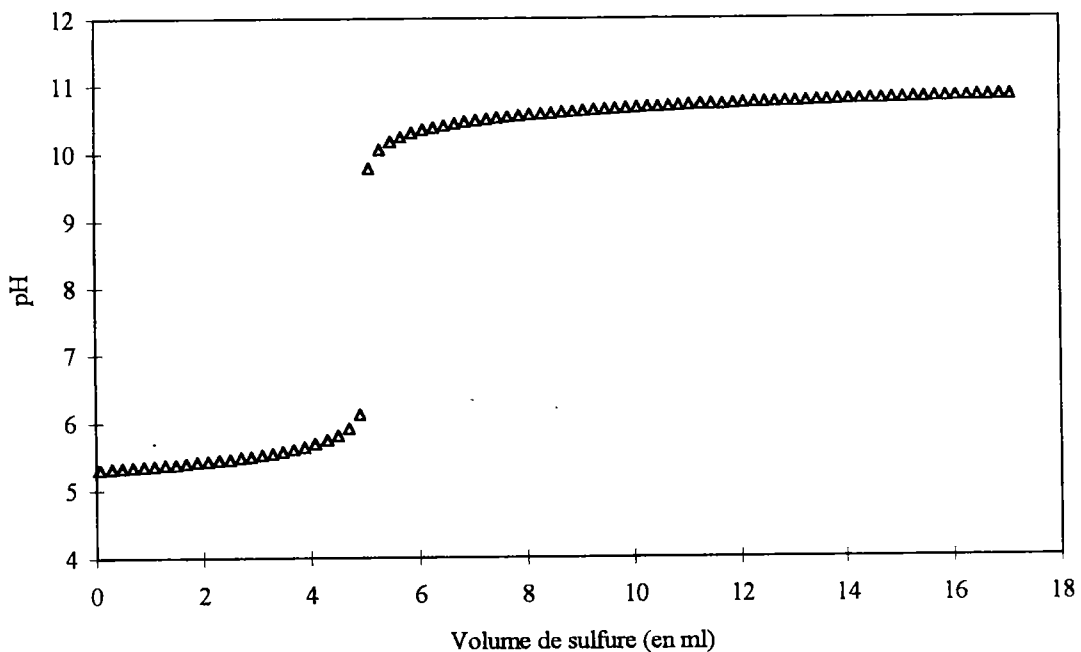
Ce développement permet de tracer la courbe théorique du suivi pHmétrique du dosage de 100 ml de Zn^{2+} à $2,5 \cdot 10^{-2}$ M par une solution sulfurante de $|S^{2-}|$ à 0,5 M. Le pH avant l'équivalence est donné par la relation

$$pH = \frac{1}{2} pK_a (ZnOH^+/Zn^{2+}) - \frac{1}{2} \text{Log} |Zn^{2+}|$$

et après l'équivalence par

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a (HS^-/S^{2-}) - \frac{1}{2} \text{Log} |S^{2-}|$$

Figure 3.I.4 : Suivi pHmétrique théorique de la précipitation de ZnS.



L'évolution théorique du suivi pHmétrique de la réaction de sulfuration fait apparaître un saut de pH important à l'équivalence. Cette allure doit être confirmée par une étude expérimentale sur les différents cations métalliques pour la solution de sulfure et par la suite pour l'utilisation comme réactif sulfurant des polysulfures.

F) Approche expérimentale du suivi de la sulfuration de Zn^{2+} par une solution de sulfure

Avant toute chose, il convient de vérifier que les prévisions théoriques sont confirmées par l'expérience. Pour cela, nous allons confronter les allures expérimentales des suivis pHmétriques et potentiométriques à celles des courbes théoriques. Cette vérification se fera en utilisant comme réactif sulfurant une solution de sulfure de sodium. Nous présentons dans la suite de ce paragraphe les évolutions de pH et de potentiel relatives au dosage d'une solution de Zn^{2+} .

Le protocole opératoire consiste à additionner des quantités définies de sulfure de sodium à la concentration de 0,5 M dans 100 ml d'une solution de Zn^{2+} à $3,1 \cdot 10^{-2}$ M

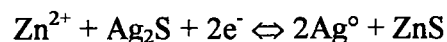
1) Evolution potentiométrique

Le développement théorique permettant de tracer l'évolution du potentiel à l'électrode d'argent métal est présenté dans le travail qui précède. Nous nous contenterons donc uniquement de décrire les réactions engagées et les potentiels théoriques avant et après le point équivalent.

Dès la première goutte de sulfure versée, on observe l'apparition de ZnS successif à la mise en place de la réaction de précipitation



Le potentiel indiqué par l'électrode d'argent est définie par le système

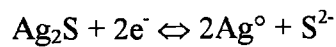


et donné par la relation

$$E = E^\circ(Ag_2S, Zn^{2+}/Ag^0, ZnS) + 0,03 \text{ Log } [Zn^{2+}]$$

avec $E^\circ(Ag_2S, Zn^{2+}/Ag^0, ZnS) = + 0,038$ Volts

Après le volume équivalent, la solution présente un excès de sulfure. Le comportement de l'électrode d'argent s'apparente alors à celle d'un indicateur de la concentration en sulfure et l'équilibre qui s'établit à sa surface est

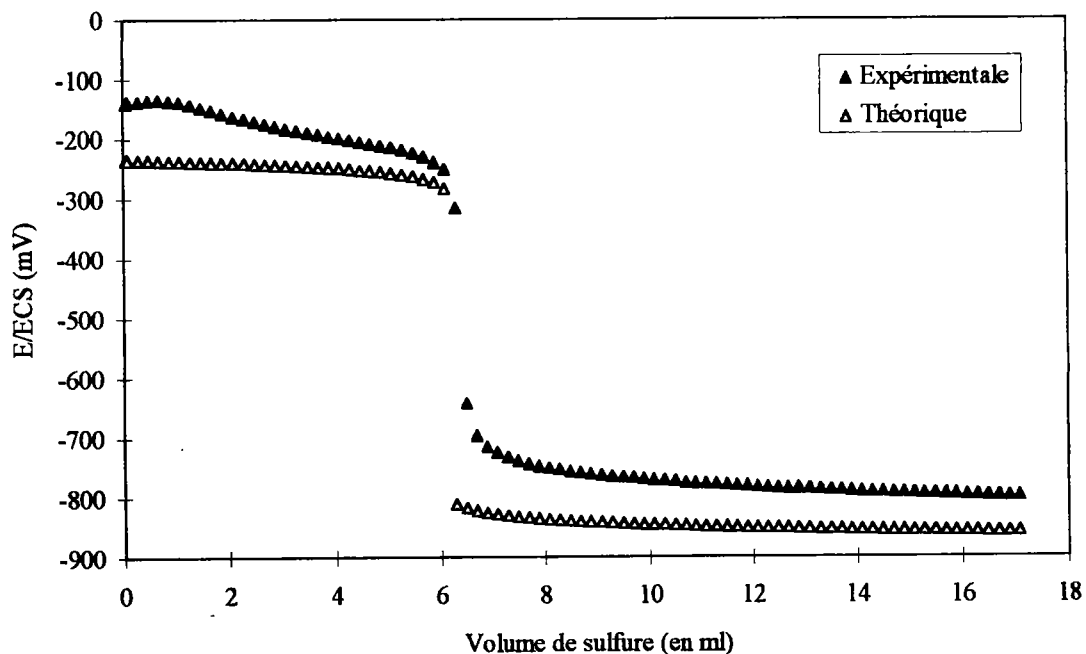


Le potentiel est alors défini par l'équation

$$E = E^\circ(\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}^\circ) + 0,03 \text{ Log } \frac{1}{[\text{S}^{2-}]}$$

Ce développement permet de superposer courbe expérimentale et courbe théorique (figure 3.I.5)

figure 3.I.5 : Suivi potentiométrique de la précipitation de ZnS.



L'évolution théorique du suivi potentiométrique sur électrode d'argent de la réaction de sulfuration est en bon accord avec l'expérimentation. Les valeurs des potentiels expérimentaux sont toutefois supérieures d'environ 70 mV à celles calculées. L'approximation qui consiste à considérer l'activité égale à la concentration pour le tracé théorique du potentiel n'est plus valable dans ce cas compte tenu de la force ionique de la solution étudiée.

2) Evolution pHmétrique

L'évolution du pH théorique est défini par les relations démontrées dans la partie précédente. Cela permet de prévoir les valeurs du pH au cours de l'expérience. Avant l'équivalence, le pH est imposé par le caractère acide du zinc soit:

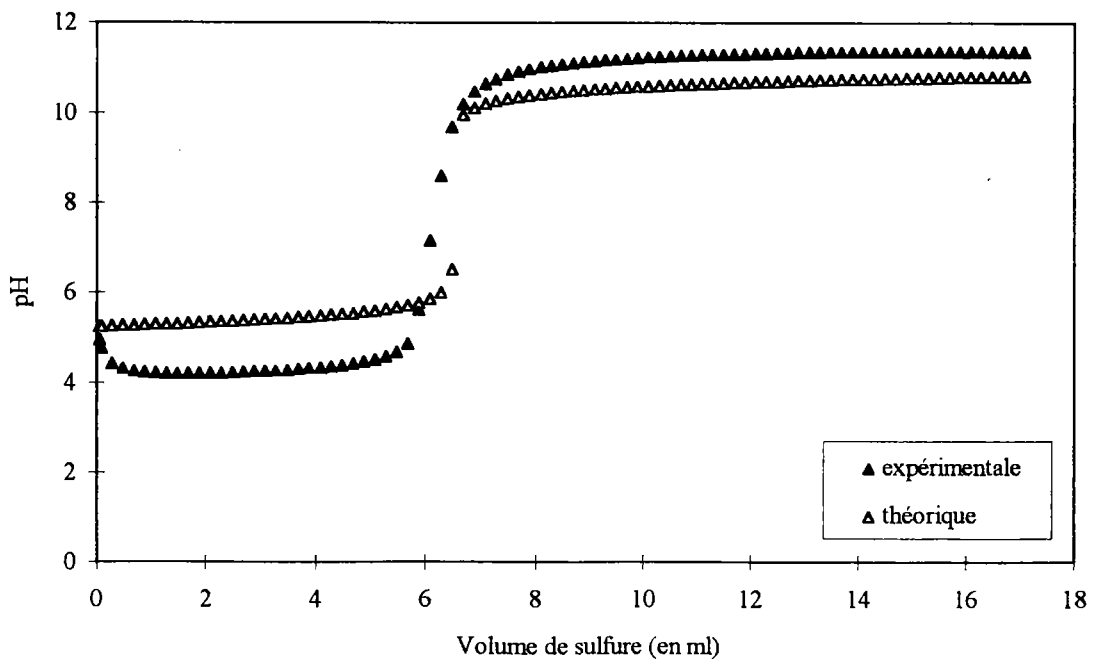
$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pKa} - \frac{1}{2} \text{Log} [\text{Zn}^{2+}] \quad \text{avec} \quad \text{pKa}(\text{Zn}^{2+}/\text{ZnOH}^+) = 9$$

Après l'équivalence, la totalité du zinc est précipité sous forme de sulfure ZnS et c'est l'anion basique S^{2-} en excès qui définit le pH :

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pKa} - \frac{1}{2} \text{Log} [\text{S}^{2-}] \quad \text{avec} \quad \text{pKa}(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 13$$

La figure 3.I.6 présente les courbes expérimentale et théorique du suivi de l'évolution du pH au cours de la précipitation. L'allure de la courbe expérimentale est conforme à la prévision théorique et on note un saut de pH très marqué.

Figure 3.I.6 : Suivi pHmétrique de l'ajout de la précipitation de ZnS.



3) Discussion

Ces résultats montrent que l'électrode d'argent métal est un capteur susceptible de permettre le suivi de la précipitation de différents sulfures métalliques. Une remarque analogue peut-être formulée pour l'électrode de verre indicatrice du pH. Le suivi de l'évolution du potentiel et du pH à l'aide de ces deux capteurs fait apparaître une variation importante de la mesure au terme de la réaction de précipitation.

Cette indication doit nous permettre de provoquer la précipitation quantitative du sulfure métallique en contrôlant parfaitement l'addition du réactif sulfurant.

La suite de ce travail va nous permettre de vérifier que le suivi de la réaction de sulfuration est possible à l'aide des deux capteurs envisagés : électrode d'argent métal et électrode de verre, pour l'utilisation de solutions de polysulfures comme agent sulfurant.

PARTIE II

EVOLUTION DES REACTIONS DE SULFURATION DANS DES MELANGES DE CATIONS METALLIQUES

Le suivi des réactions de précipitation des sulfures métalliques a fait l'objet d'une approche générale dont les premiers résultats montrent que la séparation de différents métaux en solution est envisageable par suivi potentiométrique sur une électrode d'argent et par suivi pHmétrique.

Cette étude doit maintenant être réalisée de manière systématique sur différents mélanges de cations métalliques. Nous envisagerons dans un premier temps de suivre l'évolution de la précipitation des métaux seuls en solution avant de nous intéresser à des mélanges complexes. Le réactif sulfurant est une solution de polysulfures préparée par dismutation du soufre en milieu alcalin.

Ce travail doit permettre de vérifier la quantitativité des réactions de précipitation et de définir l'ordre de précipitation des sulfures métalliques afin d'envisager des opérations de séparation des différents métaux.

I) Appareillage

Les différentes expériences ont été effectuées à l'aide d'un système de titration comprenant une burette automatisée EBX 3 de la société Tacussel connectée à un micro-ordinateur 386 SX Kenitec. Un logiciel conçu et mis en place sous le langage Turbo Pascal au laboratoire permet de commander les différents volumes d'ajouts des réactifs et d'enregistrer les données potentiométriques fournies par un pHmètre-mVmètre radiometer pHN 210. Les potentiels ont été mesurés entre une électrode d'argent métal AG3 et une électrode de référence au calomel saturée Radiometer référencée Ref 201. La souplesse d'utilisation du système nous a permis de coupler à la mesure potentiométrique une mesure pHmétrique réalisée à l'aide d'une électrode de verre Tacussel pH G201-8 reliée à un deuxième pHmètre-mVmètre PHN 210. Ce montage permet le suivi en continu du potentiel et du pH pour les différents ajouts de polysulfures.

II) Conditions opératoires

Les polysulfures utilisés ont été préparés par dismutation du soufre élémentaire en milieu alcalin. La réaction effectuée dans les conditions stœchiométriques permet d'obtenir une solution ne contenant pas d'ions OH^- en excès. Leur concentration déterminée par dosage argentimétrique est de 0,55 M. Toutes les solutions de cations métalliques ont été préparées par dissolution des différents sels dans de l'eau permutée. Les produits utilisés sont respectivement du ZnSO_4 Prolabo (RP Normapur), du $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ Merck (pour analyse), du NiCl_2 Prolabo (RP Normapur), du FeSO_4 Merck (pour analyse), du K_2CrO_4 Prolabo (Rectapur) ainsi que du $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Merck (pour analyse).

Les opérations ont été réalisées dans une cellule électrochimique soumise à une agitation. Des temps d'attente de 30 secondes ont été systématiquement respectés entre chaque ajout, pour permettre la mise en place des équilibres chimiques.

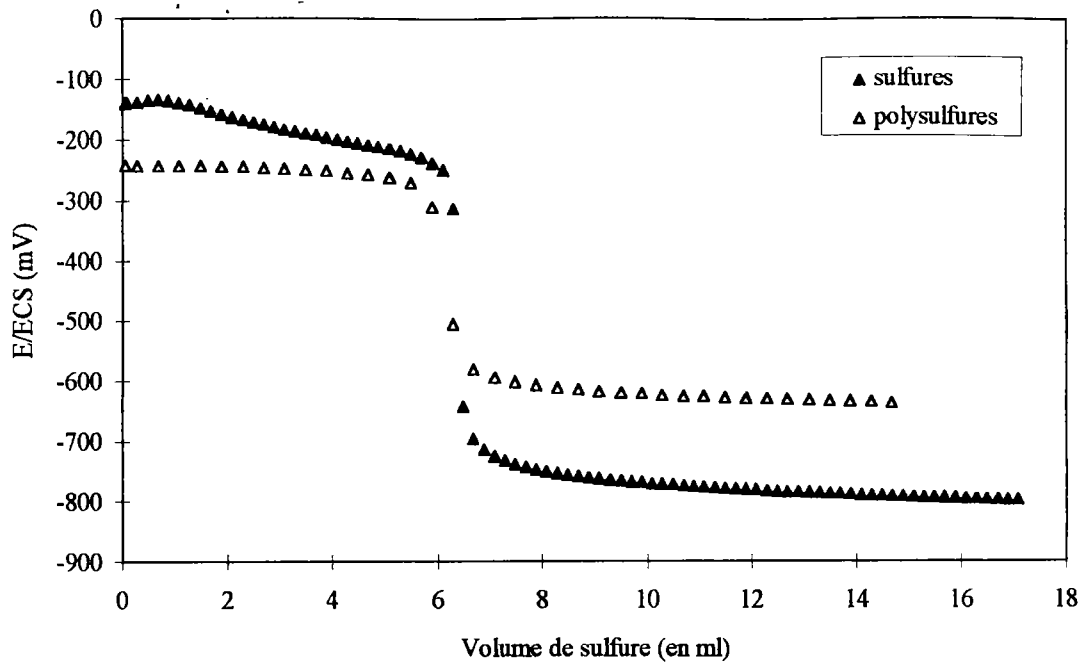
III) Allure et exploitation des courbes obtenues

Les calculs de pH et de potentiel (déterminés uniquement pour les réactions de précipitation) utilisent les relations définies par l'étude théorique pour les concentrations en métaux retenues pour l'expérience, soit :

- $\text{pH théorique} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \text{Log} [\text{M}^{2+}]$
- $E / \text{ECS} = E^\circ(\text{M}^{2+}, \text{Ag}_2\text{S} / \text{MS}, \text{Ag}^\circ) + 0,03 \text{Log} [\text{M}^{2+}] - 0,242$

Pour le calcul des potentiels théoriques, nous ferons l'approximation que le comportement des polysulfures est proche de celui des sulfures. En effet, la complexité des équilibres thermodynamiques engageant les polysulfures rend difficile l'établissement d'une relation directe entre le potentiel mesuré à l'électrode d'argent et l'activité de ces anions. Toutefois, si on compare les courbes expérimentales du suivi du potentiel au cours de la précipitation de ZnS par les sulfures et les polysulfures, nous observons une évolution analogue qui permet d'envisager le suivi des réactions de précipitation par les polysulfures (figure 3.II.1) à une électrode d'argent métal.

figure 3.II.1 : Comparaison du suivi potentiométrique expérimental de la précipitation de ZnS par les sulfures et les polysulfures.



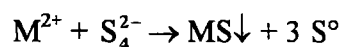
A) Cations métalliques seuls

La partie qui suit présente et explicite tour à tour les différentes courbes obtenues pour les cations métalliques seuls en solution. Nous nous intéresserons tout d'abord à l'évolution des potentiels dans le cas des réactions de précipitation (Ni^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+}) avant de poursuivre sur les réactions engageant uniquement les propriétés réductrices des polysulfures : Cr^{VI} , pour terminer par celle qui couple précipitation et oxydoréduction : Fe^{3+} .

Nous présenterons pour certains cations l'allure des courbes de suivi pHmétrique réalisées en parallèle des suivis potentiométriques. Ces courbes procurent elles aussi des informations intéressantes qui permettent de mieux comprendre les divers mécanismes réactionnels mis en place.

1) Courbes de suivi potentiométrique et pHmétrique des réactions de précipitation

Les figures qui suivent présentent l'allure de l'évolution du potentiel de l'électrode d'argent métal au cours de l'ajout de polysulfures S_4^{2-} . La précipitation des cations correspond à la réaction :



Pour chacun des cations considérés on peut définir un saut de potentiel qu'on note V_1 et qui correspond à la fin de précipitation du sulfure métallique.

Figure 3.II.2 : Suivi du potentiel pris par une électrode d'argent plongeant dans 50 ml d'une solution de $ZnSO_4$ à $5 \cdot 10^{-2}$ M au cours de l'ajout de polysulfures à 0,55 M.

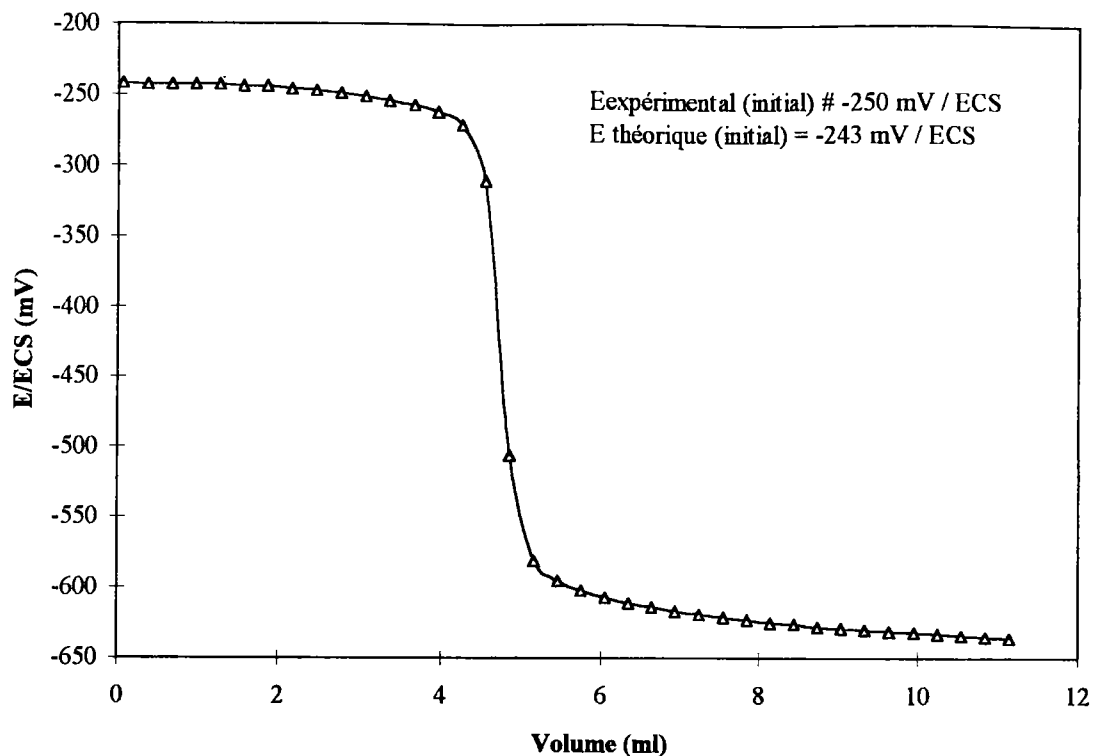


Figure 3.II.3 : Suivi du potentiel pris par une électrode d'argent plongeant dans 50 ml d'une solution de $FeSO_4$ à $5 \cdot 10^{-2}$ M au cours de l'ajout de polysulfures à 0,55 M.

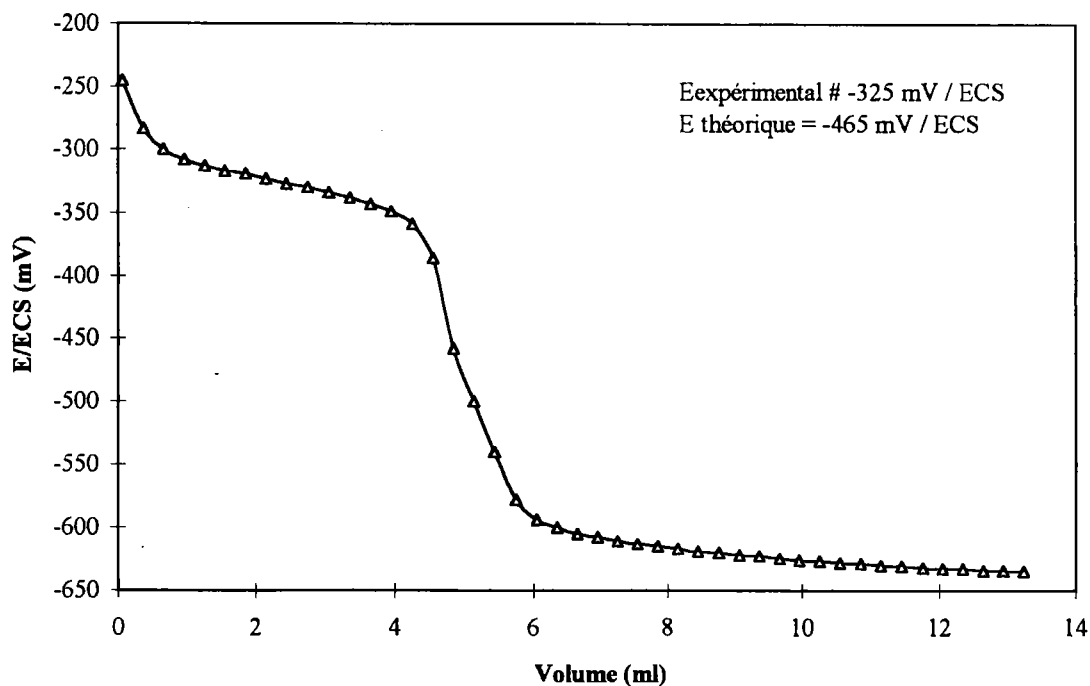


Figure 3.II.4 : Suivi du potentiel pris par une électrode d'argent plongeant dans 50 ml d'une solution de NiCl_2 à $5 \cdot 10^{-2}$ M au cours de l'ajout de polysulfures à 0,55 M.

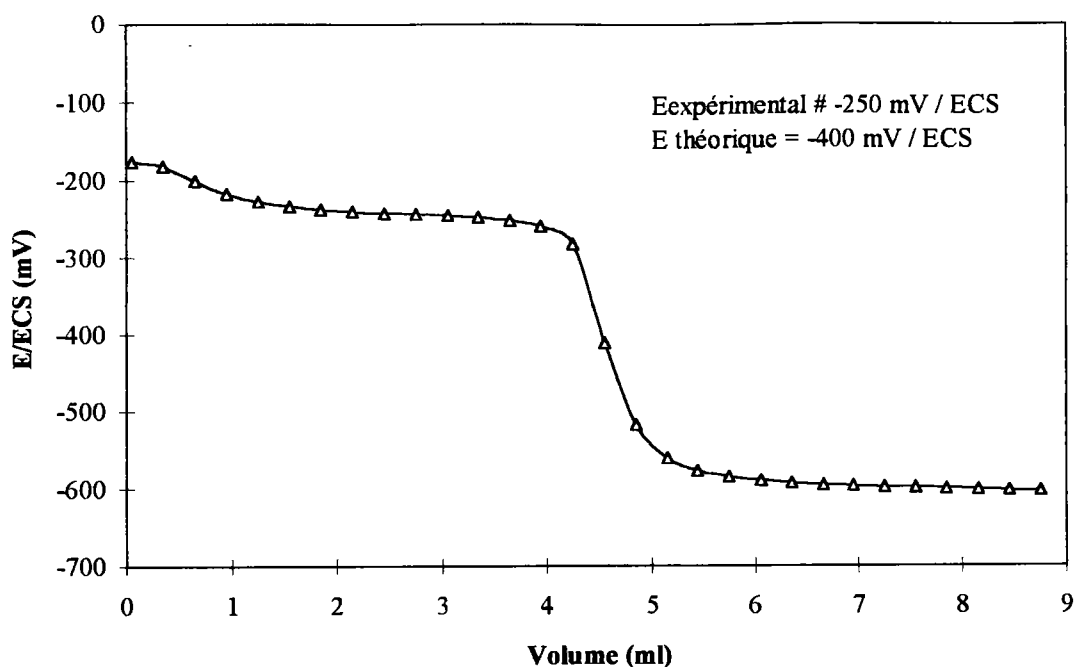


Tableau 3.II.1 : Détermination de la quantitativité des réactions de précipitation.

Réaction engagée	Volume équivalent attendu (ml)	Volume expérimental V1 (ml)
$\text{Zn}^{2+} + \text{S}_4^{2-} \rightarrow \text{ZnS} + 3 \text{S}^{\circ}$	4,54	4,50
$\text{Ni}^{2+} + \text{S}_4^{2-} \rightarrow \text{NiS} + 3 \text{S}^{\circ}$	4,54	4,23
$\text{Fe}^{2+} + \text{S}_4^{2-} \rightarrow \text{FeS} + 3 \text{S}^{\circ}$	4,54	4,45

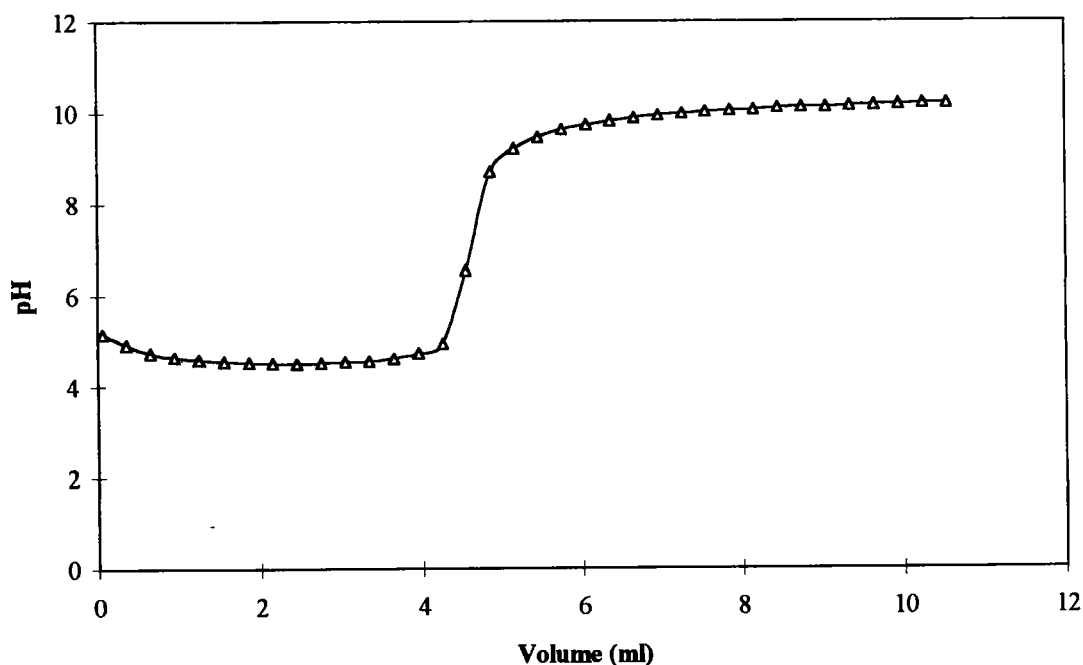
Les volumes expérimentaux sont en bon accord avec les valeurs calculées ce qui confirme la quantitativité des réactions de sulfuration. La réponse de l'électrode définit clairement la fin de la réaction de précipitation caractérisée par un saut de potentiel bien distinct pour tous les cations. A la première goutte de polysulfure, nous avons systématiquement observé l'apparition d'un précipité dont la couleur est caractéristique du sulfure métallique étudié : soit FeS noir, NiS noir et ZnS blanc.

Nous avons signalé que la mesure du pH a été réalisée en continu lors des expériences. Nous présentons ci-dessous un tableau comparatif des pH théoriques et des pH mesurés dans les solutions de départ ainsi à titre d'exemple que l'évolution du suivi pHmétrique de la solution de sulfate de zinc.

Tableau 3.II.2 : Comparaison des pH théoriques et expérimentaux pour les différents cations métalliques .

Type de solution	Couples acidobasiques	Concentration Co (M)	pKa [20]	$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pKa} - \frac{1}{2} \text{Log Co}$	pH exp.
Zn^{2+}	$\text{Zn}^{2+}/\text{ZnOH}^+$	$5 \cdot 10^{-2}$	9	5,1	5
Ni^{2+}	$\text{Ni}^{2+}/\text{NiOH}^+$	$5 \cdot 10^{-2}$	9,3	5,3	6,2
Fe^{2+}	$\text{Fe}^{2+}/\text{FeOH}^+$	$5 \cdot 10^{-2}$	10	5,6	6,1

Figure 3.II.5 : Suivi du pH au cours de l'ajout de polysulfures dans une solution de ZnSO_4 .



L'allure de la courbe de suivi pHmétrique est conforme à celle du suivi potentiométrique. On observe une bonne corrélation entre les volumes d'ajouts des polysulfures correspondant au saut de pH et de potentiel.

Avant le saut, le pH est imposé par le caractère acide du cation Zn^{2+} représenté par l'équilibre $Zn^{2+} + H_2O \leftrightarrow ZnOH^+ + H^+$ avec $pK_a = 9$.

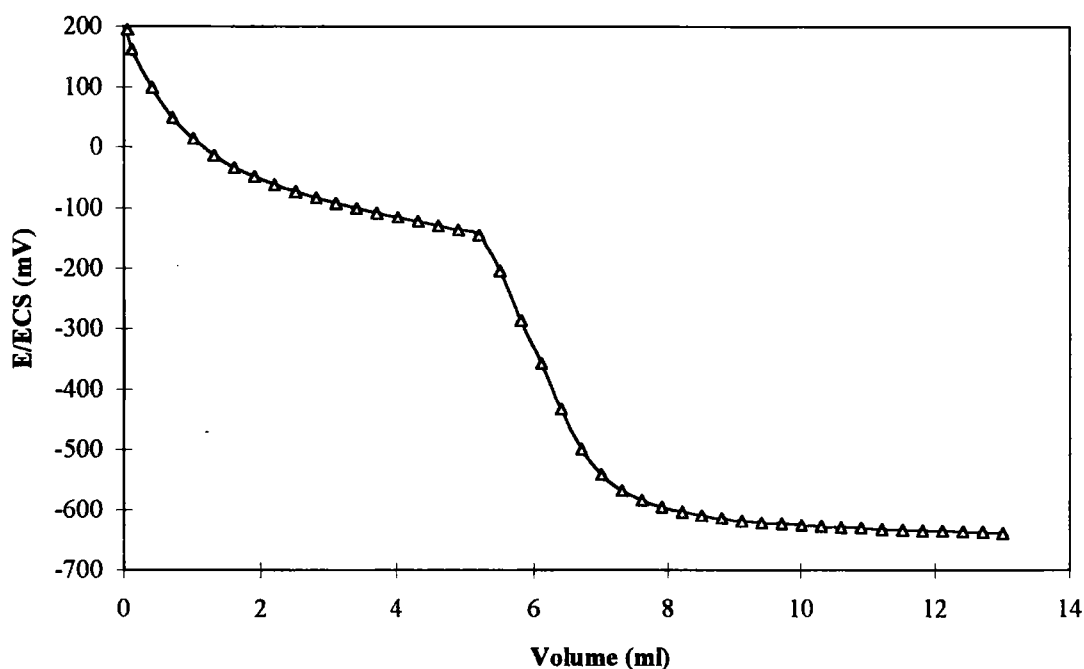
Après l'équivalence c'est à dire lorsque tout le zinc est consommé, c'est le caractère basique des polysulfures qui se manifeste ($pK_a(HS_4^-/S_4^{2-})=5,6$ [27]). Des allures de suivi pHmétrique similaires ont été obtenues pour le nickel(II) et le fer(II).

2) Courbes de suivi potentiométrique et pHmétrique des réactions oxydoréduction

a) Réduction de l'anion $Cr_2O_7^{2-}$

Nous avons déjà indiqué que les polysulfures peuvent développer des propriétés réductrices vis-à-vis de certains oxydants. Ce caractère réducteur est particulièrement bien mis en évidence lors du suivi de la réaction engageant les polysulfures et des solutions de dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$).

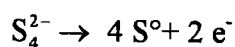
Figure 3.II.6 : Suivi du potentiel pris par une électrode d'argent plongeant dans 50 ml d'une solution de $K_2Cr_2O_7$ à 0,125 M au cours de l'ajout de polysulfures à 0,55 M.



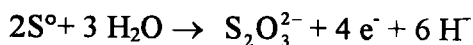
L'exploitation de cette courbe permet de trouver le volume au saut de potentiel qui correspond à la consommation de la totalité du dichromate. Le volume équivalent expérimental est de 6,3 ml. En appliquant à l'équivalence la relation $N_1.V_1 = N_2.V_2$ en supposant pour le Cr(VI) l'équation rédox $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ on peut déterminer le nombre d'électrons échangés pour le couple relatif du polysulfure. Soit :

$$3|\text{Cr(VI)}|. V_{\text{Cr(VI)}} = n|\text{S}_4^{2-}|. V_{\text{S}_4^{2-}} \text{ et } n = 10,8$$

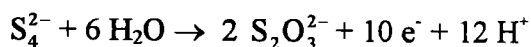
En recherchant dans les tables de potentiels le couple correspondant à l'échange de 10e^- , on trouve le couple $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}_4^{2-}$. Cela implique une réaction d'oxydoréduction en deux étapes : la première provoquant l'oxydation des polysulfures en soufre colloïdal selon la réaction :



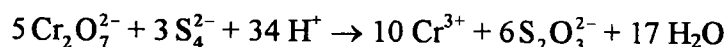
et la seconde entraînant la formation de thiosulfates par oxydation du soufre colloïdal selon :



La réaction globale est représenté par la relation

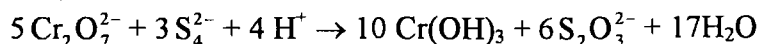


ce qui nous permet d'écrire la réaction générale correspondant à la somme des deux demi-équations rédox.



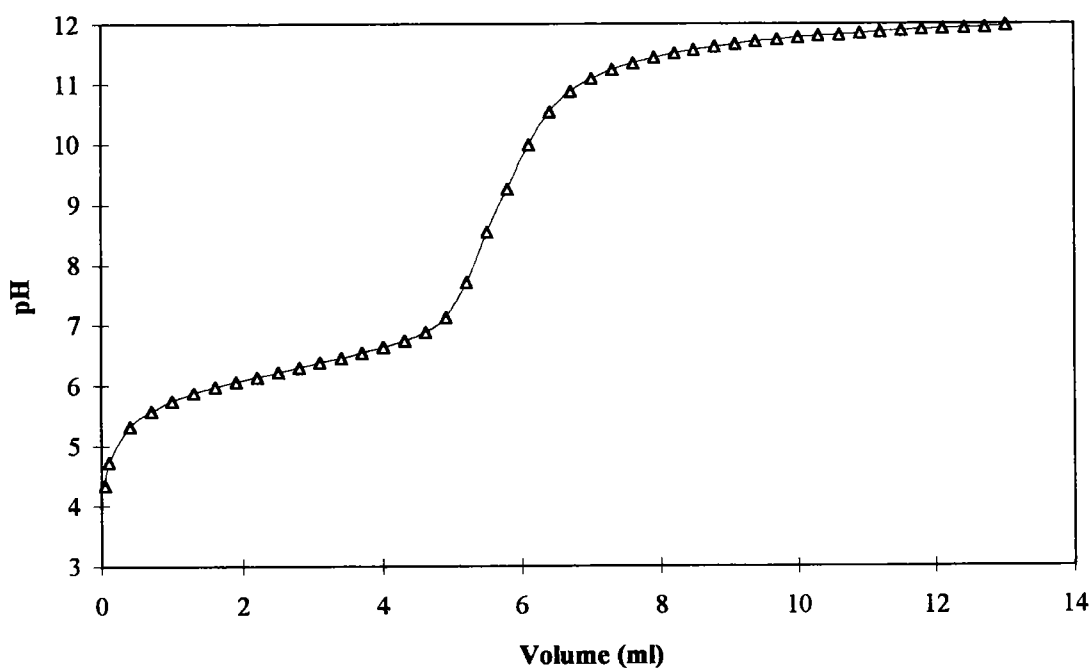
Ce modèle fait apparaître la réactivité importante du soufre colloïdal qui permet la mise en place d'une réaction liquide-solide entre le bichromate et S^0 .

On observe au cours de la réaction la précipitation de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ qui implique la mise en place de la réaction :



La formation d'hydroxyde de chrome (III) est un excellent complément à la réduction du bichromate puisqu'il permet d'envisager de manière simple un procédé de neutralisation des effluents chromiques issus de l'industrie.

Figure 3.II.7 : Suivi du pH dans 50 ml d'une solution de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ à 0,125 M au cours de l'ajout de polysulfures à 0,55 M.



L'évolution de la courbe pHmétrique est analogue à celle de la courbe potentiométrique et définit sans ambiguïté le saut de pH qui traduit la consommation de la totalité du bichromate.

b) Réduction de l'anion CrO_4^{2-}

Les suivis potentiométriques et pHmétrique pour l'étude de solution de chromate de potassium K_2CrO_4 ne présentent pas d'inflexion. Toutefois, l'apparition d'un précipité vert au cours de la réaction met en évidence la réduction du chromate et entraîne la formation d'hydroxyde de chrome (III).

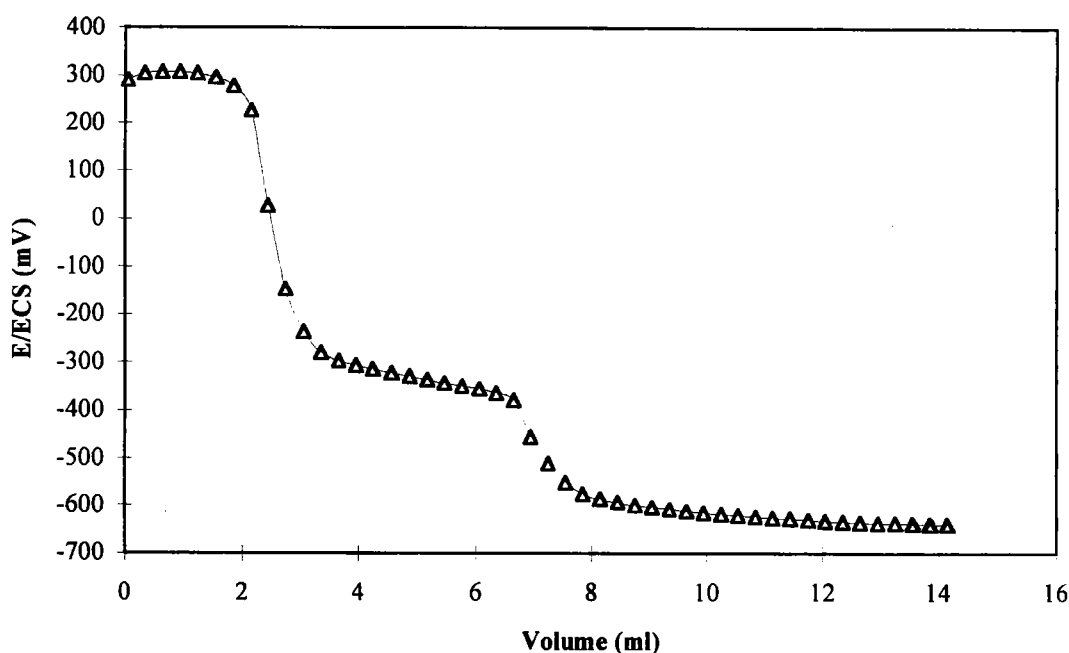
3) Réaction combinée : cas du Fer(III)

Les réactions qui se produisent dans ce cas sont beaucoup plus complexes puisqu'elle mettent en oeuvre deux réactions concomitantes :

- La réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} compte tenu des propriétés réductrices de l'ion polysulfure, soit : $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

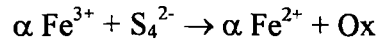
- La précipitation du sulfure de fer(II) selon $\text{Fe}^{2+} + \text{S}_4^{2-} \rightarrow \text{FeS} + 3 \text{S}^0$

Figure 3.II.8 : Suivi du potentiel pris par une électrode d'argent plongeant dans 50 ml d'une solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ à $5 \cdot 10^{-2}$ M au cours de l'ajout de polysulfures à 0,55 M.



La courbes de la figure 3.II.8 fait apparaître deux sauts de potentiel respectivement à 2,74 ml et 6,80 ml. Le second volume correspond à l'existence d'un excès de polysulfure ce qui indique que la totalité du fer est précipité sous forme de sulfure ferreux.

Si nous écrivons la réaction de réduction du Fe^{3+} selon :



avec Ox la forme oxydante du couple $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightarrow \text{S}_4^{2-}$, nous pouvons définir le volume de polysulfure nécessaire à la réduction de la totalité du Fe^{3+} en Fe^{2+} soit :

$$\text{Veq1} = \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot \text{VFe}^{3+}}{[\text{polysulfure}] \cdot \alpha}$$

Le volume de réactif relatif à la précipitation de FeS est donné quant à lui par la relation :

$$\text{Veq2} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot \text{VFe}^{2+}}{[\text{polysulfure}]}$$

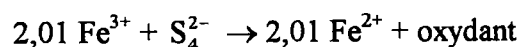
Le volume total V trouvé expérimentalement est la somme de ces deux volumes soit :

$$V = \text{Veq2} + \text{Veq1} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot \text{VFe}^{2+}}{[\text{polysulfure}]} + \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot \text{VFe}^{3+}}{[\text{polysulfure}] \cdot \alpha}$$

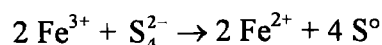
On peut bien entendu poser $[\text{Fe}^{2+}] \cdot \text{VFe}^{2+} = [\text{Fe}^{3+}] \cdot \text{VFe}^{3+}$ ce qui conduit à :

$$V = \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot \text{VFe}^{3+}}{[\text{polysulfure}]} \cdot \left(1 + \frac{1}{\alpha}\right) \text{ et } \alpha = \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot \text{VFe}^{3+}}{[\text{polysulfure}] \cdot \left(V - \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot \text{VFe}^{3+}}{[\text{polysulfure}]}\right)}$$

Le calcul permet d'aboutir à une valeur de 2,01 qui permet de poser la réaction rédox suivante, soit :

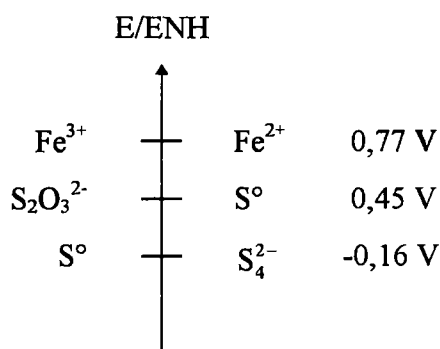


Le modèle qui convient le mieux pour traduire cet équilibre implique le couple $\text{S}^0 / \text{S}_4^{2-}$ et est donné par la réaction :



Le calcul du potentiel normal du couple S°/S_4^{2-} permet d'aboutir d'après les données thermodynamiques fournies par la littérature [27] à une valeur de -0,1645 V/ ENH.

Figure 3.II.9 : Echelle de potentiel pour différents couples rédox



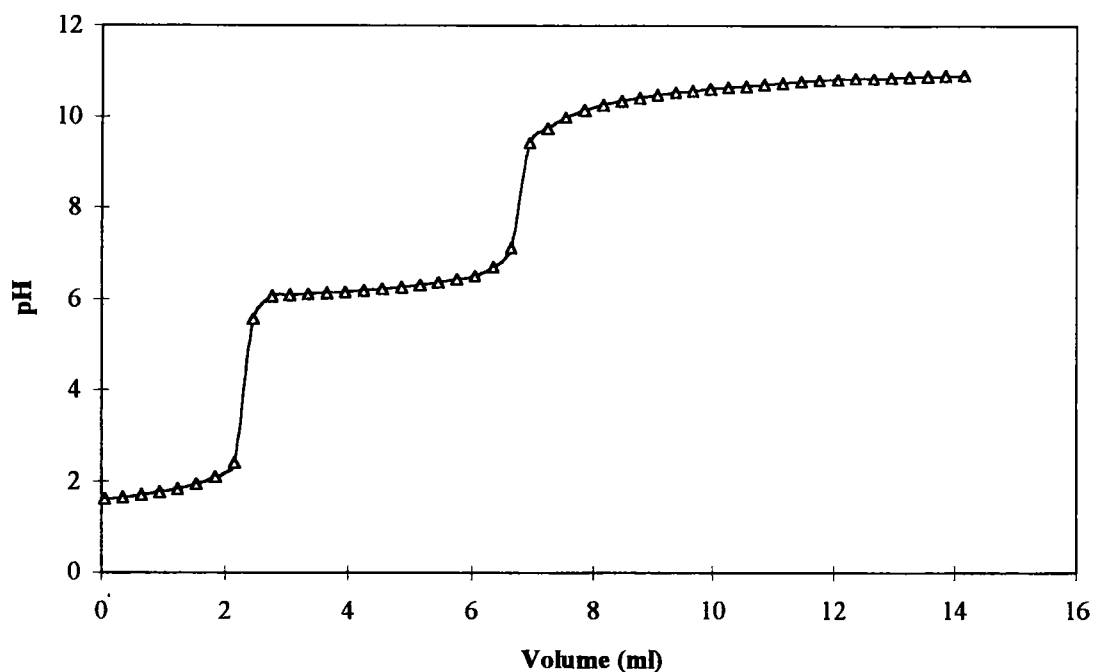
On voit que la réduction du Fe³⁺ par S₄²⁻ est thermodynamiquement possible compte tenu de l'écart important entre les potentiels normaux. Nous avons signalé pour l'étude du Cr^{VI} l'intervention du couple S₂O₃²⁻/S[°]. Ce phénomène n'a pas lieu dans le cas de la réduction du Fe³⁺ en Fe²⁺.

Dans ce type de réaction il n'est pas possible de réduire sélectivement le Fe³⁺ sans provoquer la formation de FeS. Les réactions de précipitation et d'oxydoréduction ne se produisent pas successivement mais sont au contraire concomitantes. Le volume équivalent au premier saut de potentiel égal à 2,74 ml n'est pas conforme à la valeur théorique de 2,43 ml qu'on détermine par la relation définie précédemment en ne tenant compte que de la réduction du Fe³⁺. Nous observons en effet à la première goutte de polysulfure versée la formation d'un précipité noir de FeS. Cette inflexion permet toutefois de mettre en évidence la fin de la réduction de la totalité des ions ferriques après quoi la réponse de l'électrode est assujettie à la précipitation du sulfure ferreux.

Tableau 3.II.3 : Comparaisons des pH théoriques et expérimentaux des cations Fe^{2+} et Fe^{3+}

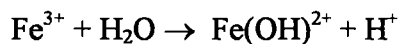
	Couples acidobasiques	pKa [20]	pH expérimentaux	pH calculés
Fe^{3+}	$\text{Fe}^{3+}/\text{FeOH}^{2+}$	2,3	1,65	1,80
Fe^{2+}	$\text{Fe}^{2+}/\text{FeOH}^+$	10	# 6,00	5,65

Figure 3.II.10: Suivi du pH au cours de l'ajout de polysulfures dans une solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

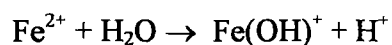


L'évolution de la courbe pHmétrique est parfaitement conforme à celle du potentiel. La valeur du pH en début de réaction et celle mesurée après le premier saut correspondent au pH théorique d'une solution de Fe^{3+} et d'une solution de Fe^{2+} .

Au début, le pH est imposé par la réaction



puis lorsque la totalité des ions ferriques est réduit, c'est le caractère acide du Fe^{2+} qui se manifeste selon :



Conclusion

Au terme de cette première étude, nous avons montré que l'électrode d'argent se présente comme un capteur permettant de suivre la précipitation de sulfure métallique à partir de solutions contenant un seul cation. Dans tous les cas, nous avons défini les réactions mises en jeu lors des ajouts de polysulfures que ce soit pour les cas des processus de précipitation ou d'oxydoréduction..

Quelque soit le cation, on a pu constaté que le saut de pH de la courbe pHmétrique se produit au même volume équivalent que le saut de potentiel du suivi potentiométrique. En tout état de cause le suivi pHmétrique représente lui aussi une alternative permettant de suivre les différentes réactions. Cette étude doit être étendue à des mélanges de cations métalliques, afin de contrôler la réponse de l'électrode d'argent au cours d'une succession de réactions de précipitation et d'oxydoréduction.

Une particularité très intéressante des polysulfures est leur aptitude à réduire des solutions de Cr^{VI} qui provoque la précipitation de l'hydroxyde de chrome(III). Dans le cas de solutions de dichromates, l'évolution de la réaction est accessible par la mesure du potentiel et du pH ce qui permet d'envisager l'épuration de la solution sans ajout d'un excès du réactif sulfurant

B) Réactions engageant un mélange de plusieurs cations

Nous nous contenterons d'étudier ici les mélanges les plus représentatifs des effluents industriels mis à notre disposition par CEDILOR. Ce sont donc les cations métalliques Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} qui seront envisagés pour différentes compositions.

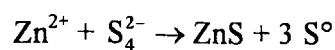
De manière à se rapprocher de condition opératoire transposables au milieu industriel, nous choisissons de travailler avec des polysulfures préparés par dismutation du soufre élémentaire en milieu alcalin. Le pouvoir sulfurant de cette solution déterminée par un dosage argentimétrique est de 0,52 M.

1) Mélange Fe^{2+} - Zn^{2+}

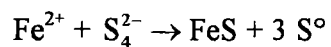
C'est la composition la plus fréquente que nous sommes amenés à rencontrer pour le traitement des effluents industriels. L'étude est menée sur 100 ml de FeSO_4 à $1,09 \cdot 10^{-2}$ M et de ZnSO_4 à 10^{-2} M. L'allure des courbes de suivis potentiométrique et pHmétrique présentent deux inflexions à 2 ml et 4,5 ml. Ces valeurs sont assez proches des volumes théoriques de 1,92 ml nécessaires pour la précipitation de ZnS et de 4,2 ml pour la sulfuration des deux cations. L'observation du mélange au cours de l'expérience permet de visualiser avant le premier saut de potentiel l'apparition d'un précipité blanc qui confirme indiscutablement la formation préférentielle du sulfure de zinc. Après l'inflexion, apparaît la coloration noire du sulfure de fer FeS :

Si on confronte l'allure des courbes potentiométrique et pHmétrique, il apparaît que le volume équivalent à la fin de précipitation de ZnS est parfaitement marqué dans les deux cas. Les valeurs des pH sont conformes aux valeurs calculées. Le pH mesuré lors de la précipitation de ZnS (partie 1) est proche de 5,4 ($\text{pH}^{\text{calculé}} : 5,5$) et celui mesuré après le volume équivalent (partie 2) pour la précipitation de FeS est aux environs de 6,8 ($\text{pH}^{\text{calculé}} : 6,00$). Un constat analogue peut-être fait pour la mesure des potentiels.

Soit une valeur de - 300 mV / ECS avant l'inflexion ($E^{\text{calculé}}$: -0,264 Volts) qui traduit la réaction :

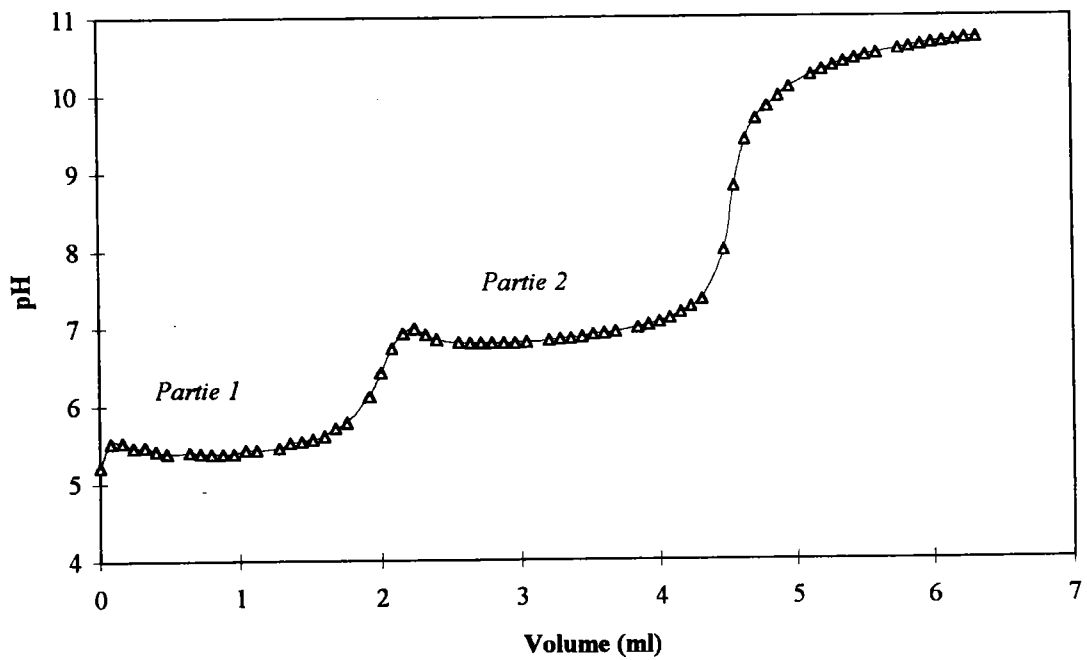
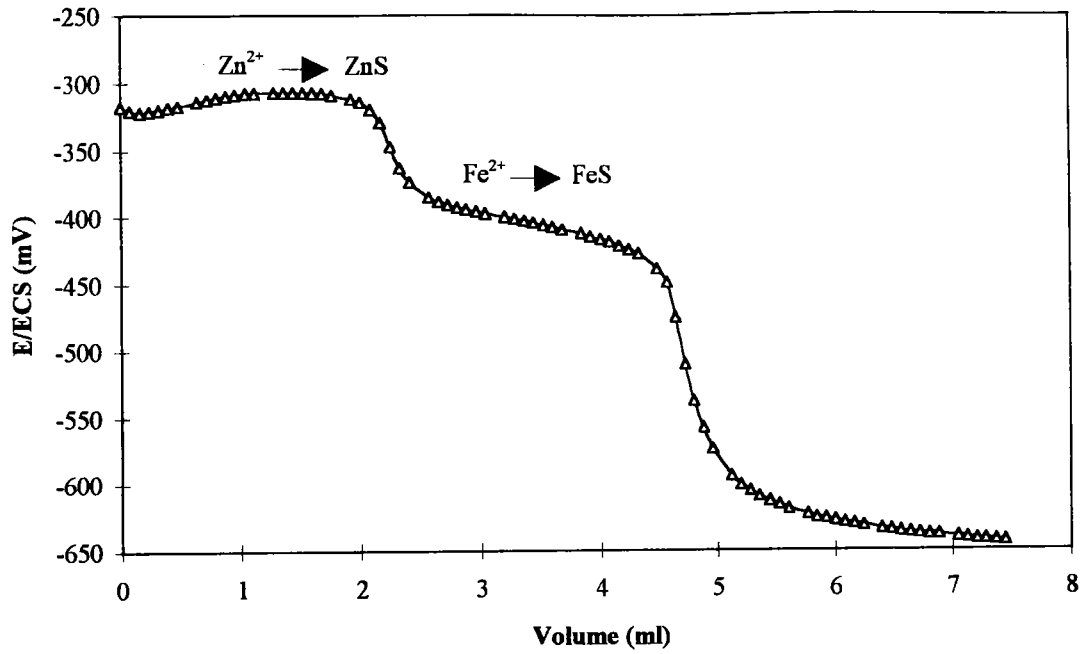


et proche de - 400 mV ($E^{\text{calculé}}$: -0,484 Volts) pour la réaction :



Ces résultats confirment les hypothèses émises dans l'approche théoriques sur l'ordre des réactions de précipitation et montre que l'élimination du zinc dans des mélanges Fe^{2+} - Zn^{2+} par précipitation contrôlée du sulfure est possible.

Figure 3.II.11 : Evolution expérimentale du potentiel et du pH lors de l'ajout de polysulfures dans une solution contenant un mélange Fe^{2+} - Zn^{2+}

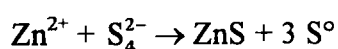


2) Mélange Fe³⁺ - Zn²⁺

Si on suppose une oxydation partielle du Fe²⁺ en Fe³⁺ par l'oxygène aérien, nous pouvons prétendre à des solutions mixtes de fer au degré d'oxydation II et III et de Zn²⁺. Le travail qui suit se propose d'évaluer les réactions qui se mettent en place pour un mélange de Fe³⁺ et Zn²⁺. 5 ml de Fe(NO₃)₃ à 0,1 M et 2 ml de ZnSO₄ à 0,5 M sont mélangés dans un volume total de 100 ml de solution.

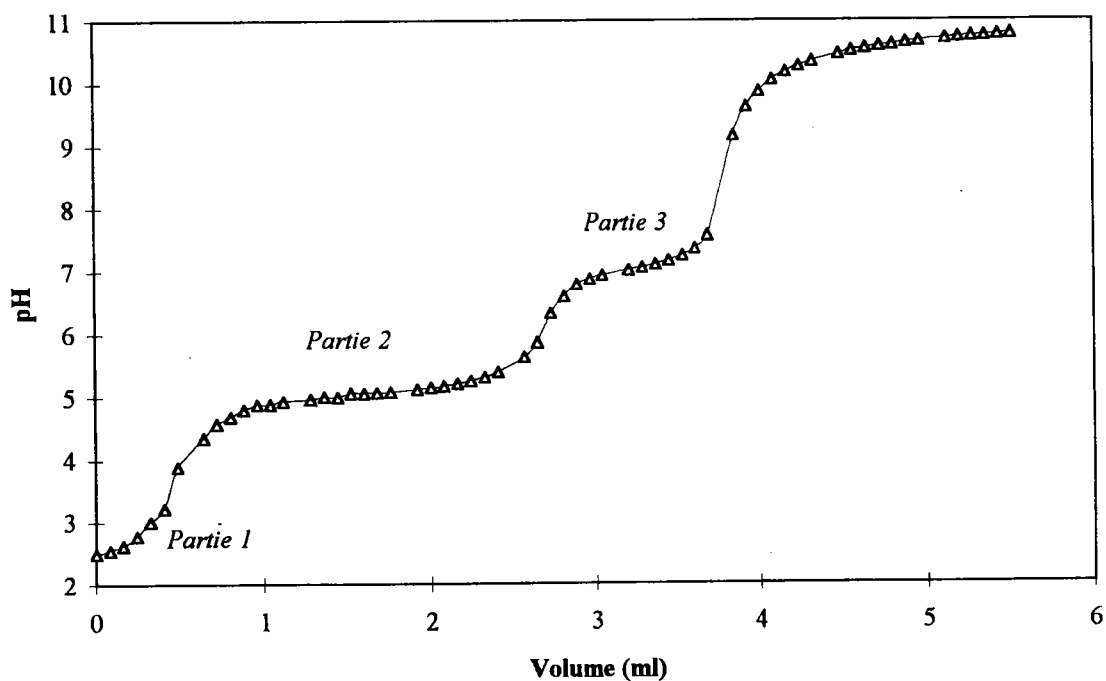
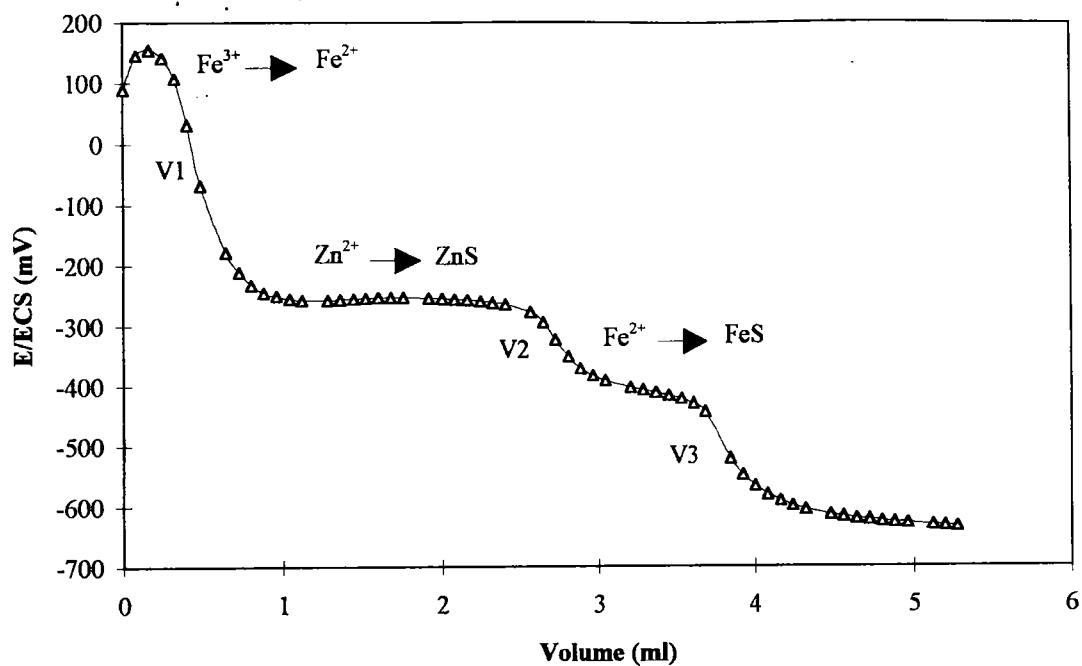
Le suivi de la réaction de sulfuration permet d'accéder à la courbe de la figure 3.II.12. On distingue 3 sauts de potentiel qui correspondent à la réduction de la totalité du Fe³⁺, à la précipitation de ZnS suivi de celle de FeS. De la même manière que pour le suivi de l'évolution de la sulfuration d'une solution de Fe³⁺ seul, il n'est pas possible de concevoir une sélectivité entre les réactions d'oxydoréduction et de précipitation. Le début du 'dosage' voit se développer deux réactions concomitantes : la réduction des ions ferriques et la précipitation de ZnS caractérisé par l'apparition d'un précipité blanc. La première inflexion au volume V1 nous indique que la totalité des ions Fe³⁺ est réduit en Fe²⁺.

Le potentiel mesuré entre V1 et V2, proche de -300 mV et la persistance de la coloration blanchâtre du composé formé indique à ce stade la prépondérance de la réaction :



Les observations liées à l'évolution du mélange et à l'allure des courbes sont analogues à celles décrites auparavant dans le cas d'un mélange Fe²⁺ - Zn²⁺. A la seconde inflexion (V2), la totalité du zinc est précipité alors que le fer est encore présent en solution sous forme d'ions ferreux. Le potentiel mesuré se stabilise alors aux environs de -400 mV. L'ajout supplémentaire de polysulfures entraîne la précipitation du sulfure ferreux. A la troisième inflexion, tous les cations sont précipités sous forme de sulfure et le volume de polysulfures V3 versé est de 3,8 ml.

Figure 3.II.12 : Evolution du potentiel et du pH lors de l'ajout de polysulfures dans une solution contenant un mélange Fe^{3+} - Zn^{2+}



Les volumes équivalents expérimentaux sont tout à fait conformes à ceux calculés à partir des titres des solutions.

Tableau 2.II.4 : Comparaison des pH et potentiels théoriques et expérimentaux.

	pH théoriques	pH expérimentaux	E / ECS théoriques	E / ECS expérimentaux
<i>(Partie 1) Fe³⁺</i>	2,30	2,5		
<i>(Partie 2) ZnS↓</i>	5,50	5,0	-264 mV	-250 mV
<i>(Partie 3) FeS↓</i>	7,30	7,0	-495 mV	-400 mV

Les potentiels théoriques et expérimentaux sont très proches l'un de l'autre dans le cas du zinc alors que le potentiel théorique relatif à la précipitation de FeS est inférieur d'environ 100 mV à celui mesuré expérimentalement.

Les valeurs théoriques du pH sont en accord avec les mesures expérimentales et constituent une preuve supplémentaire de l'ordre des réactions qui se produisent dans la cellule lors de l'ajout des polysulfures.

Le pH initial de 2,5 est imposé par le caractère acide des ions ferriques. Après le premier saut, le pH est égal à 5 et est dû à l'acidité du zinc. La seconde inflexion définit le début de précipitation du sulfure ferreux. Les ions Fe²⁺ imposent alors un pH voisin de 7.

3) Mélange Fe²⁺ - Ni²⁺

La couleur noire de FeS et NiS ne nous permet pas de suivre visuellement l'évolution des réactions de précipitation au sein de la solution. Le suivi de l'évolution des courbes pHmétrique et potentiométrique sera la seule indication nous permettant de visualiser l'ordre des réactions.

La solution étudiée est un mélange de Fe^{2+} à $1,09 \cdot 10^{-2}$ M et de Ni^{2+} à 10^{-2} M de volume total 100 ml. On distingue sur les graphes de la figure 3.II.13 deux inflexions qui traduisent la mise en place de deux réactions successives. Le potentiel mesuré avant le premier saut qui évolue aux alentours de -250 mV est comparable à celui obtenu pour la précipitation de NiS dans l'étude de Ni^{2+} (Eexp # -250 mV / ECS). Après ce saut, le potentiel proche de -350 mV peut être attribué à la mise en place du système rédox Fe^{2+} , $\text{Ag}_2\text{S} / \text{FeS}$, Ag° et qui est synonyme de la formation de FeS. Cette valeur est en effet proche des -325 mV mesurés pour l'étude précédente des ions ferreux seuls en solution.

Ce résultat est conforme aux conclusions de l'étude théorique puisque compte tenu des valeurs des pKs de 18,5 pour le NiS et de 16 pour le FeS on peut prévoir logiquement cet ordre d'apparition des précipités.

Le saut de potentiel est beaucoup moins marqué que pour l'allure des courbes de suivi potentiométriques du mélange $\text{Fe}^{2+} - \text{Zn}^{2+}$, il en est de même pour l'évolution du pH. Les courbes restent toutefois parfaitement exploitables et indiquent clairement la fin de précipitation de NiS.

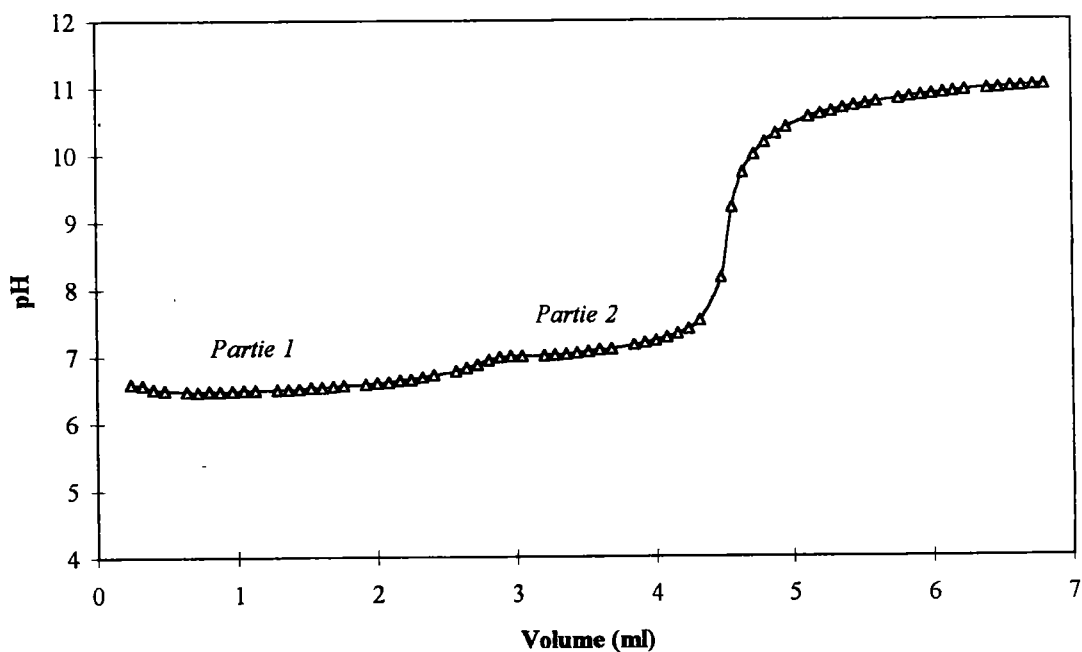
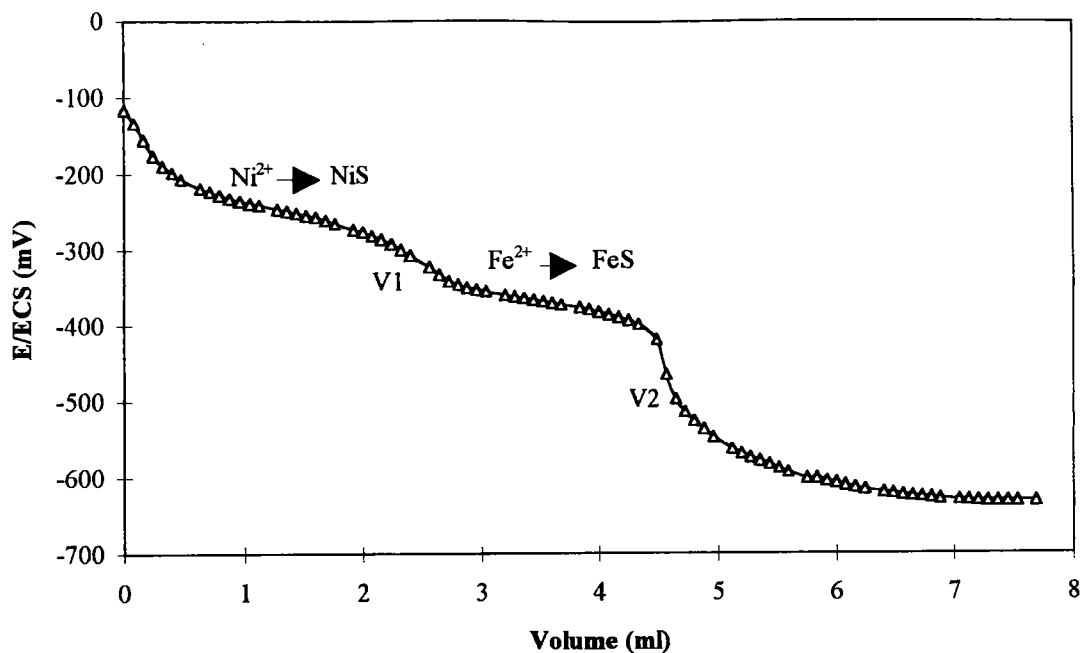
Tableau 2.II.5 : Comparaison des pH et potentiels théoriques et expérimentaux

	pH théoriques	pH expérimentaux	E / ECS théoriques	E / ECS expérimentaux
(Partie 1) NiS↓	5,65	6,38	-423 mV	-250 mV
(Partie 2) FeS↓	5,98	7,10	-484 mV	-350 mV

Les valeurs des potentiels calculés sont supérieures aux mesures expérimentales. Ils respectent toutefois l'ordre sur l'échelle de potentiel puisque dans les deux cas $E(\text{Ni}^{2+}, \text{Ag}_2\text{S} / \text{NiS}, \text{Ag}^\circ) > E(\text{Zn}^{2+}, \text{Ag}_2\text{S} / \text{ZnS}, \text{Ag}^\circ)$. Un constat analogue peut être fait pour la détermination des pH avec à nouveau des pH expérimentaux supérieurs aux pH théoriques et un pH ($\text{FeS} \downarrow$) $>$ pH ($\text{NiS} \downarrow$) qui respectent l'acidité des cations en présences.

La précipitation sélective du nickel contrôlée par suivi argentimétrique et pHmétrique apparaît comme délicate. L'amplitude de potentiel relative à la fin de la précipitation du nickel et au début de la précipitation du fer est beaucoup plus faible que celle observée pour les mélanges $\text{Fe}^{2+} - \text{Zn}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+} - \text{Zn}^{2+}$. L'évolution du pH présente les mêmes similitudes.

Figure 3.II.13 : Evolution du potentiel et du pH lors de l'ajout de polysulfures dans une solution contenant un mélange Fe^{3+} - Zn^{2+}



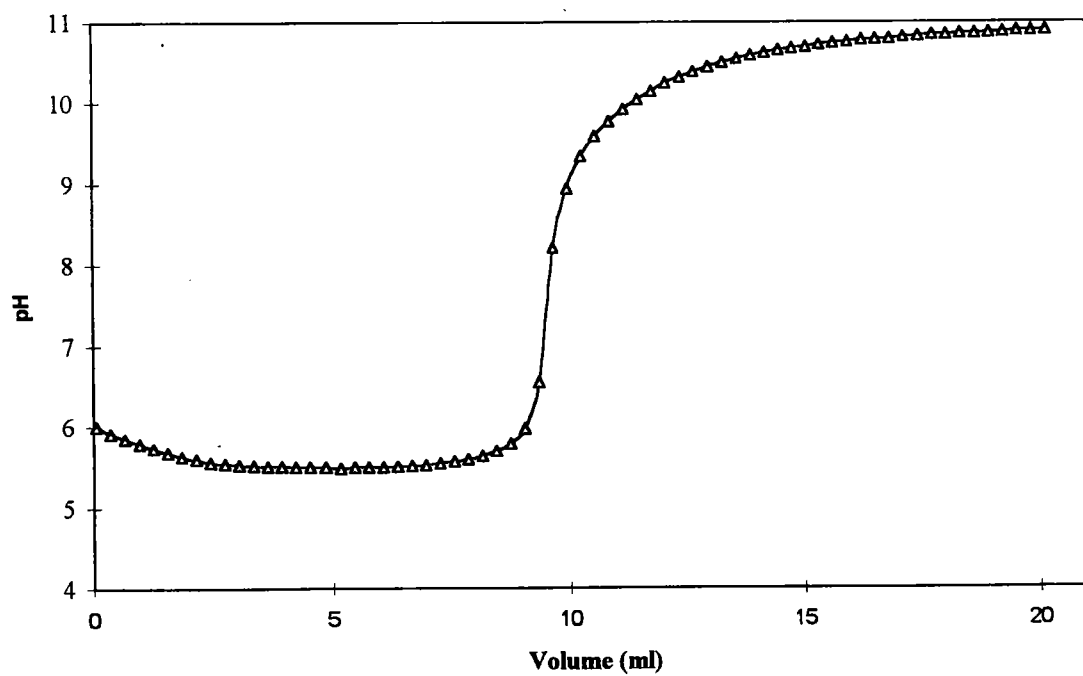
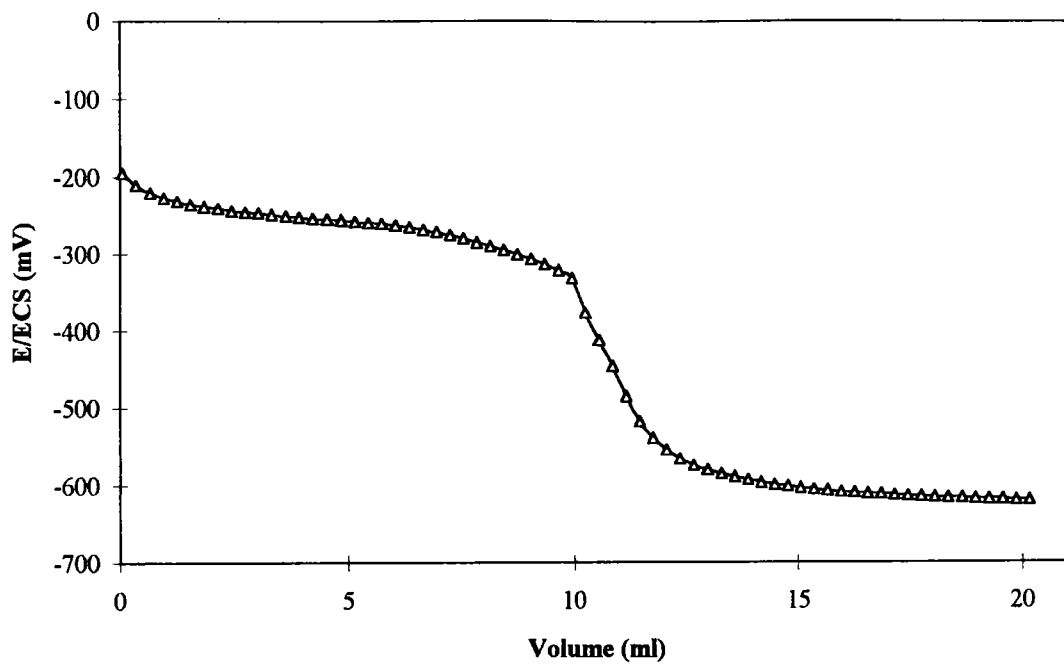
4) Mélange Zn^{2+} - Ni^{2+}

C'est le cas de figure le plus problématique que nous sommes amenés à rencontrer pour le traitement des solutions mixtes nickel - fer - zinc. Les expériences précédentes nous indiquent que le potentiel et le pH de précipitation du sulfure de nickel et du sulfure de zinc sont très proches l'un de l'autre, ce résultat met en évidence la similitude du comportement de ces deux espèces qui risque de compromettre la sélectivité des séparations.

50 ml d'une solution à $5 \cdot 10^{-2}$ M en Ni^{2+} et $5 \cdot 10^{-2}$ M en Zn^{2+} sont soumis à des ajouts successifs de polysulfures. Le suivi de l'évolution du potentiel et du pH ne permet pas de visualiser un changement marqué sur les courbes qui indiquerait une modification des réactions mises en jeu. L'apparition d'un précipité noir à la première goutte de polysulfure versée indique la formation de NiS , mais ne nous permet pas de postuler que cette réaction est prépondérante sur la précipitation de ZnS . Le volume à l'inflexion indique la précipitation de la totalité des espèces métalliques.

En tout état de cause il n'est pas possible de contrôler la sélectivité de la précipitation dans un mélange Zinc - Nickel par suivi de potentiel sur électrode d'argent ou de pH comme nous l'avons envisagé pour les expériences précédentes.

Figure 3.II.14 : Evolution du potentiel et du pH lors de l'ajout de polysulfures dans une solution contenant un mélange Ni^{2+} - Zn^{2+}



IV - Conclusion

Au terme de cette étude, nous avons mis en évidence différents aspects concernant le comportement des polysulfures vis à vis des cations métalliques et le moyen de suivre les réactions qui se développent en solution.

Concernant la réactivité des polysulfures, nous pouvons définir les points suivant :

- Pour les réactions de précipitation des sulfures selon : $M^{2+} + S_4^{2-} \rightarrow MS + 3 S^0$, les valeurs des volumes expérimentaux sont conformes aux volumes attendues par le calcul ce qui confirme la quantitativité des réactions de sulfuration même pour des pH acides compris entre 3 et 5. En aucun cas nous n'avons constaté un dégagement significatif de H_2S .
- Les propriétés réductrices de cet anion vis à vis des oxydants de type Fe^{3+} et Cr^{VI} sont élucidées et les couples engagés sont définis.
- Un aspect particulièrement intéressant des polysulfures est le fait qu'ils provoquent simultanément la réduction du Cr^{VI} en Cr^{3+} et la précipitation de ce dernier sous forme d'hydroxyde. Cette propriété peut être mis à profit dans l'épuration des effluents chromiques.
- Dans le cas où coexiste en solution un cation oxydant des polysulfures et un cation potentiellement sulfurable il n'est pas possible de prévoir la prépondérance d'une réaction vis-à-vis de l'autre : les réactions de précipitation et d'oxydoréduction se développent simultanément. Pour Fe^{3+} , la fin de la réaction d'oxydoréduction est marquée par un saut de potentiel et de pH très net.

A propos du suivi de l'avancement réactionnel :

- L'électrode d'argent est un capteur fiable et précis qui permet le suivi des réactions de sulfuration des cations métalliques fer, zinc, nickel.
- Dans le cas des mélanges de plusieurs cations, le suivi du potentiel permet de différencier les réactions successives qui se mettent en place et de contrôler ainsi l'avancement de la sulfuration. Cela est vrai pour des mélanges fer-zinc et fer-nickel mais pas pour des solutions nickel-zinc.
- Un constat identique peut-être fait pour l'électrode de verre qui se révèle être elle aussi un capteur intéressant pour le suivi des opérations de précipitation.

PARTIE III

EXTENSION A LA
RECUPERATION SELECTIVE

CAS D'UN EFFLUENT
INDUSTRIEL

Nous proposons de mettre en pratique les travaux développés précédemment pour la récupération sélective des métaux présents dans des effluents issus des lignes de décapage, d'électrozincage, de galvanisation....

Le principe des opérations de séparation que nous envisageons de réaliser est similaire à celui opéré actuellement dans les centres de traitement. Il se base principalement sur des opérations de précipitation et de filtration qui n'implique pas de modifications importantes dans les structures matériels existantes.

Le choix d'un effluent s'est tout naturellement porté sur un mélange fer - zinc. D'une part parce que la valorisation de ce type de solution représente une suite logique dans le travail que nous avons engagé et d'autre part parce qu'il est le plus représentatif de ceux mis à notre disposition par CEDILOR.

Les travaux développés précédemment ont fait apparaître les inconvénients liés à l'utilisation de chaux comme réactif de neutralisation. L'introduction de calcium dans des solutions contenant des sulfates provoque la formation de sulfate de calcium insoluble qui diminue fortement les teneurs en espèces métalliques dans le produit solide final. D'autre part, l'ajustement du pH nécessaire aux différentes opérations de neutralisation et de précipitation est difficile à réaliser. Compte tenu de ces remarques, nous proposons de mener parallèlement deux protocoles expérimentaux.

Le travail sera tout d'abord entrepris en se conformant au réactif de neutralisation utilisé dans l'industrie : l'hydroxyde de calcium. Par la suite, nous envisagerons d'utiliser la soude NaOH qui permet de palier aux différents problèmes liés à l'utilisation de la chaux.

Nous envisageons de mener notre étude sur un acide de décapage provenant d'une entreprise fabriquant des pièces pour l'automobile. Le travail consistera dans une première partie à suivre l'évolution du potentiel et du pH au cours de l'ajout de polysulfures afin de déterminer les volumes de réactifs nécessaires à l'épuration de l'effluent.

Par la suite, le procédé sera appliqué à une plus grande quantité d'effluent pour atteindre le double objectif suivant :

- obtention de ZnS pur
- obtention d'une solution ne contenant plus que des espèces du fer

Ce travail doit aboutir à la mise en place d'un protocole transposable industriellement.

I - Caractéristiques de l'effluent industriel

L'effluent que nous nous proposons d'étudier contient un mélange de cations Fe^{3+} , Fe^{2+} et Zn^{2+} en milieu acide. La composition de ce bain est donnée dans le tableau 3.III.1

Tableau 3.III.1 : Composition de l'effluent industriel

Espèces présentes	Concentration	
	Moles/l	g/l
Zinc	$1,8 \cdot 10^{-2}$	1,176
fer total	$4,78 \cdot 10^{-2}$	2,671
H^+	0,4	

II - Détermination des conditions de traitement

Le traitement du bain usagé passe d'abord par une étape de neutralisation de l'acidité libre. Cette opération permet d'amener le pH à une valeur de 2 - 3 compatible avec l'ajout des polysulfures.

A) Mode opératoire

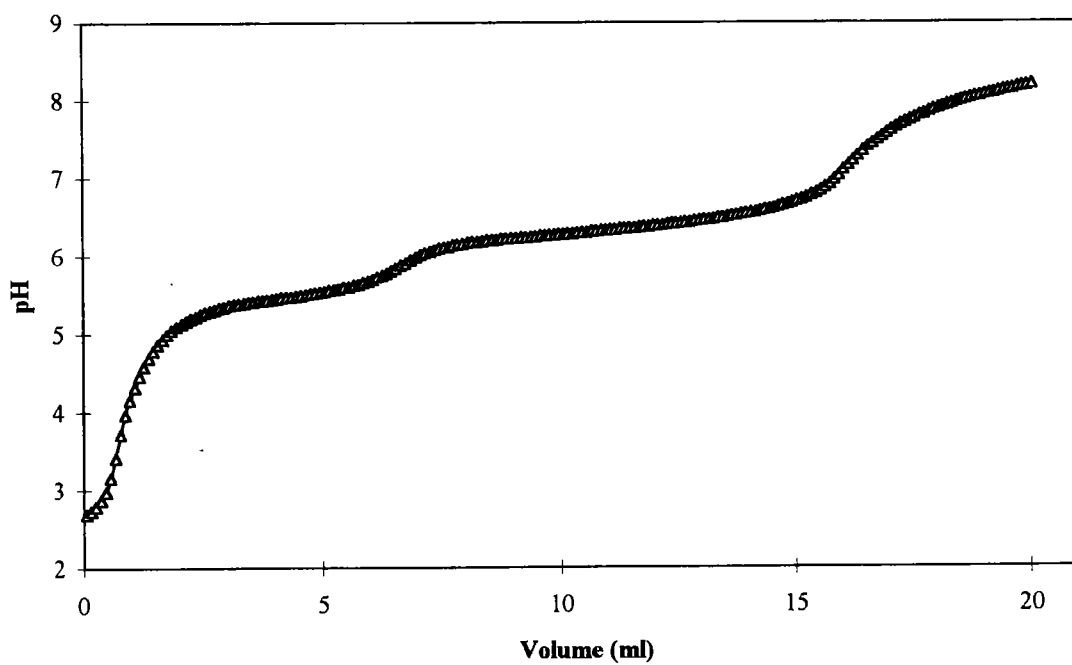
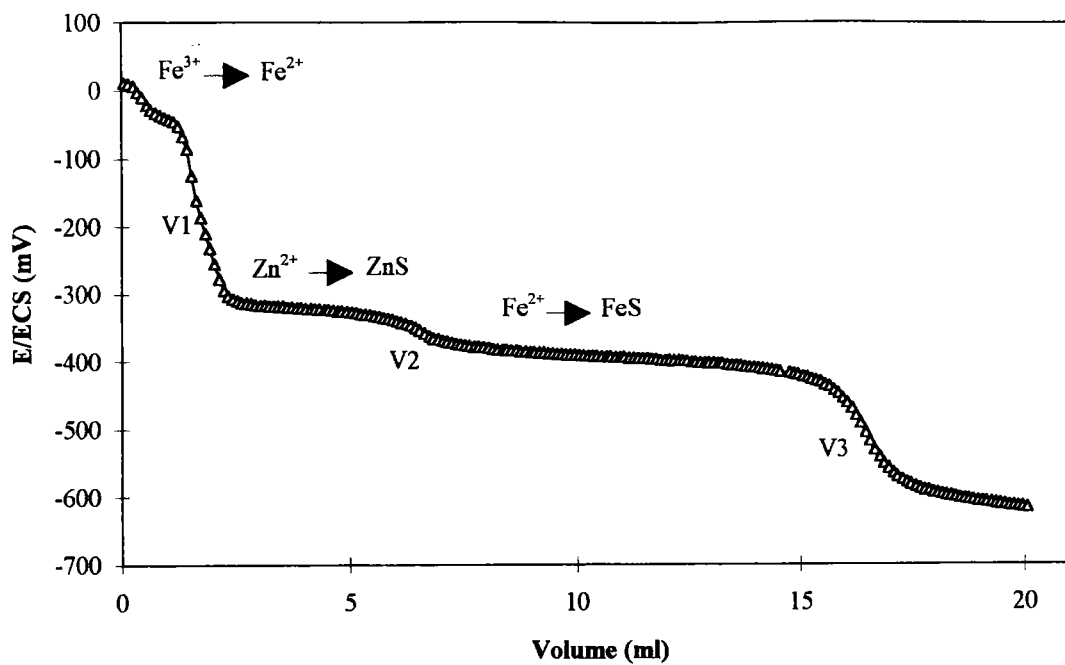
La détermination des quantités de traitement est menée sur 100 ml d'effluent. Après neutralisation à la chaux jusqu'à un pH d'environ 2,5. On réalise le suivi argentimétrique et pHmétrique de la précipitation par Na_2S_4 à l'aide de l'appareillage automatisé.

B) Allure des courbes obtenues et discussion

La réponse des 2 capteurs est parfaitement exploitable. L'évolution des courbes potentiométrique et pHmétrique représentée sur la figure 3.III.1 est analogue à celle observée pour la solution synthétique du mélange $\text{Fe}^{3+} - \text{Zn}^{2+}$.

Le volume V_2 permet d'accéder immédiatement au volume de réactif nécessaire à l'élimination du zinc de la solution et à la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} .

Figure 3.III.1 : Suivi potentiométrique et pHmétrique lors de l'ajout de polysulfure dans un effluent industriel chargé en fer et en zinc.



III - Précipitation sélective.

L'opération porte sur 1 litre d'effluent. Les quantités d'agent alcalin et de Na_2S_4 nécessaires au traitement de 100 ml d'effluent sont multipliées par 10. Ce travail sera mené en utilisant d'une part l'hydroxyde de calcium et d'autre part l'hydroxyde de sodium.

A) Protocole opératoire

- Première étape : neutralisation de l'acidité libre par addition d'hydroxyde de calcium ou de sodium jusqu'à pH 2-3
- Deuxième étape : Précipitation de ZnS par addition de Na_2S_4

Filtration sur büchner

- Troisième étape : Précipitation de l'hydroxyde de fer par addition d'hydroxyde de calcium ou de sodium

B) Résultats

Tableau 3.III.2 : Comparaison des résultats expérimentaux.

		Ca(OH)₂	NaOH
Composition du sulfure	% de zinc	4,1	14,6
	% de fer	0,63	0,79
Concentration en Zn^{II} dans l'effluent après la 2^{ème} étape	$ \text{Zn}^{\text{II}} $ (Mole.l ⁻¹)	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$
Gâteau d'hydroxyde de fer	% de fer	13,2	27
	%de zinc	< 0,01	0,05
Concentration résiduel en métaux lourds dans l'effluent détoxiqué	$ \text{Zn}^{\text{II}} $	10^{-6} (0,065 mg.l ⁻¹)	$2 \cdot 10^{-6}$ (0,13 mg.l ⁻¹)
	$ \text{Fe}^{\text{total}} $	$4,7 \cdot 10^{-6}$ (0,26 mg.l ⁻¹)	$1,8 \cdot 10^{-5}$ (1 mg.l ⁻¹)

Les résultats obtenus témoignent de la sélectivité de la précipitation puisqu'on relève :

- de très faibles pourcentages massiques de fer dans le sulfure de zinc obtenu lors de la deuxième étape.

- des concentrations résiduelles en Zn^{2+} dans l'effluent très faibles après la 2^{ème} étape.

- de très faibles pourcentages massiques de zinc dans le produit final

L'utilisation de l'hydroxyde de sodium comme agent basique conduit à l'obtention de ZnS et $Fe(OH)_3$ respectivement plus riches en zinc et en fer que dans le cas de la chaux.

En effet, la présence d'ions Ca^{2+} provoque la précipitation d'insolubles tel que le sulfate de calcium qui augmentent la masse totale des solides récupérés en diminuant, par conséquent, les teneurs en métaux.

Notons que le produit sulfuré qui résulte de la deuxième étape est composé de ZnS et de soufre S^0 . Ce dernier provient aussi de la réduction des ions Fe^{3+} en Fe^{2+} . La teneur en zinc est évalué pour l'utilisation de NaOH, d'après les titres des produits initiaux, à 20 % en masse.

Enfin, on constate que les concentrations en métaux dans l'effluent épuré sont inférieures aux normes de rejet en rigueur.

CONCLUSION
SUR LE CHAPITRE 3

Au terme de cette étude, nous avons défini un protocole opératoire permettant la séparation sélective des métaux zinc et fer dans des effluents industriels.

Ce travail basé sur la réactivité des cations métalliques avec les ions polysulfures permet la précipitation sélective et quantitative du sulfure de zinc en présence de fer.

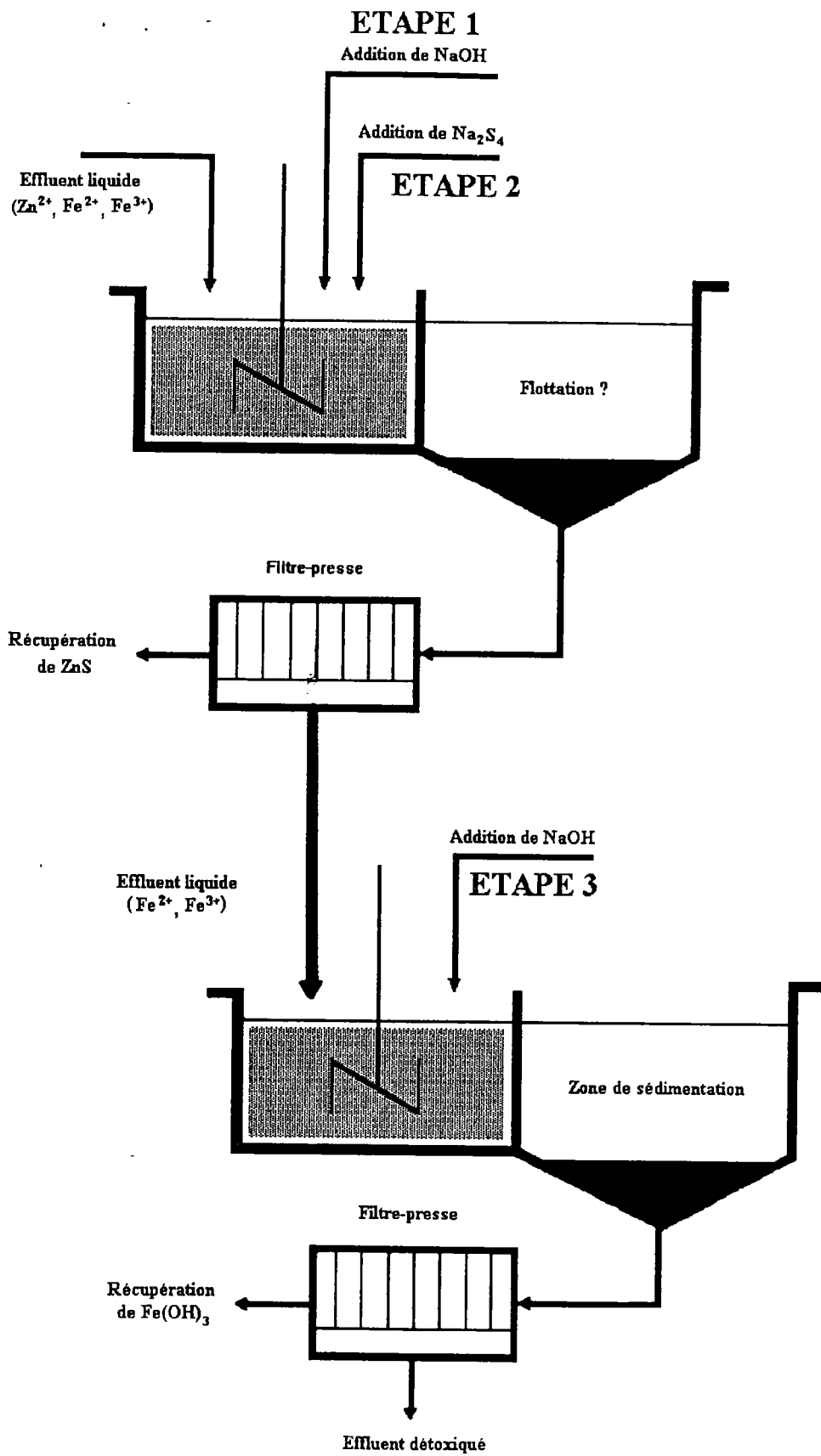
Ce travail a nécessité la mise au point d'un système permettant le suivi des réactions de précipitation. Le capteur choisi, une électrode d'argent métal, a fait l'objet d'une approche théorique permettant de prévoir sa réponse au sein de différents milieux. Ces investigations ont été vérifiées par l'expérience pour différents mélanges de cations métallique (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}). On a pu constater que le potentiel indiqué par l'électrode est intimement lié à la réaction de précipitation qui se met en place au sein de la solution. Chaque saut de potentiel suppose la fin de précipitation d'un cation métallique sous forme de sulfure M_1S . On peut dès lors envisager la séparation de mélanges de différentes espèces métalliques. Un suivi pHmétrique a été systématiquement réalisé au cours des différentes expériences qui permet aussi, compte tenu de la réponse de l'électrode, de considérer l'électrode de verre comme un système indicateur de la sulfuration.

L'application de ces phénomènes à la séparation des métaux fer et zinc en solution dans un effluent industriel a donc été réalisé. Ce travail a mis en évidence l'intérêt de réaliser les opérations de neutralisation par de la soude, et non par de la chaux, afin d'obtenir des produits contenant des teneurs en zinc et en fer acceptable en vue d'une valorisation matière. Le traitement aboutit à la synthèse de deux résidus solides (pourcentage massique) :

- un concentré de sulfure de zinc ZnS qui devrait trouver preneur dans l'industrie du zinc.

- de l'hydroxyde ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$ valorisable en sidérurgie à condition de pouvoir d'une part augmenter la teneur en fer et d'autre part, éliminer les chlorures entraînés lors de la précipitation, qui sont indésirables dans les réacteurs sidérurgiques.

A ce stade de l'étude, il paraît tout à fait possible d'envisager de passer au stade pilote en imaginant une chaîne de traitement qui pourrait être la suivante :



CONCLUSION GENERALE

Les différentes opérations de traitement de surface du secteur sidérurgique et métallurgique génèrent des effluents liquides qui aboutissent à une production importante de boues d'hydroxydes principalement des hydroxydes de fer, zinc et nickel, ces deux derniers étant reconnus comme particulièrement toxiques [15].

Les nouvelles dispositions législatives relatives au devenir de ces déchets imposent désormais des traitements supplémentaires adaptés à la stabilisation avant mise en décharge.

Les coûts supplémentaires imposés par les nouvelles normes d'acceptabilité en décharge ainsi que l'absence de procédés de valorisation de ces rejets incitent à la recherche de nouvelles voies pour la gestion de déchets, voies où sont appelées à figurer des protocoles chimiques.

Le travail entrepris a pour objectif l'ouverture de certaines de ces possibilités sur le principe d'intervention chimique dans la chaîne actuelle du traitement physico-chimique des effluents.

Trois voies de traitement ont été envisagées :

La première s'adresse à des opérations de stabilisation chimique des métaux toxiques. Ce développement met à profit le pouvoir sulfurant des solutions de polysulfures S_4^{2-} avec pour effet la formation de sulfure de zinc ZnS non lixiviable. Après avoir étudié la sulfuration des formes minéralogiques ZnO et $Zn(OH)_2$, l'extension de l'opération à des mélanges d'hydroxydes métalliques montre qu'un inertage efficace est obtenu en menant le traitement sur la pulpe d'hydroxydes fraîchement précipitée et avant passage au filtre-pressé.

Dans ces conditions, le gâteau est chimiquement inerte et il ne doit plus être considéré comme toxique. Sa valorisation comme charge ou remblai est envisageable mais la législation actuelle maintient son stockage en CET de classe 1.

La deuxième voie soumise à prospection concerne des opérations de détoxication des gâteaux d'hydroxydes métalliques. Son principe repose sur la récupération des métaux à partir d'une séparation obtenue par dissolution sélective. Cette opération utilise des réactifs couplant dans leur action des effets de solubilisation par effet de pH et de complexation.

Les réactifs envisagés pour cette étude sont le tétraéthylènepentamine protoné, le triéthylènetétramine protoné et le thiosulfate d'ammonium. Ces solutions permettent la lixiviation sélective de l'hydroxyde de zinc en laissant intact la matrice de fer. Ce protocole permet la détoxication du déchet par extraction du zinc mobilisable.

Le zinc solubilisé pourrait être récupéré par des techniques électrolytiques ou par des opérations de précipitation (sulfures) et valorisé. La solution lixivante régénérée pourrait être recyclée dans le procédé de traitement. Ce procédé permet d'éviter la formation de déchets secondaires. Cette voie tout à fait envisageable à partir des résultats obtenus passe par l'étude en aval des produits obtenus, en particulier pour la valorisation de la matrice de fer épurée et le traitement valorisable des solutions de métaux lourds.

La troisième démarche se place en amont des procédés de traitement physico-chimiques de précipitation des hydroxydes. Elle repose sur des précipitations sélectives et donc séparatrice des éléments métalliques à partir de l'effluent d'origine.

Les propriétés sulfurantes des polysulfures vis à vis de cations métalliques permet la précipitation de leur sulfure. En mettant à profit soit la réponse de l'électrode d'argent métal au cours des réactions de précipitation soit le suivi de l'évolution de pH, il est possible de réaliser des opérations de séparations sélectives des différents métaux en solution.

L'étude menée sur un effluent industriel chargé en fer et en zinc permet de précipiter sélectivement le sulfure de zinc. Celui-ci peut être récupéré par flottation ou filtration et réintroduit vers des voies de valorisation. L'effluent résultant de ces opérations contient uniquement du fer qui peut être précipité sous forme d'hydroxyde. La solution épurée est chargée en sels solubles (NaCl, NaSO₄...) qui peuvent être éliminés par des procédés électrolytiques permettant de générer des solutions d'acides (H₂SO₄) et de base (NaOH). Cette dernière peut être réintroduite dans le procédé de traitement.

En conclusion, le travail effectué confirme que des opérations chimiques sur les effluents de traitement de surface ouvrent de nouvelles voies dans la gestion de ces déchets avec des perspectives de mise en oeuvre tout à fait compatibles avec les impératifs économiques et technologiques.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] St Etienne, A., Mehu, J., 1995. Galvano-organo-traitement de surface, 661, 965-969.
- [2] Meux, E., 1994. Les polysulfures : réactifs d'unertage des métaux lourds dans les déchets sidérurgiques. Thèse de 3^{ème} cycle. METZ.
- [3] Trémillon, B., 1993. Electrochimie analytique et réaction en solution, Tome 1. MASSON.
- [4] Jolivet, J.P., 1994. De la solution à l'oxyde. Condensation de cations en solution aqueuse. Chimie de surface des oxydes. CNRS Editions.
- [5] Stumm, W., Sigg, L., Behra, P. Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. MASSON
- [6] Farley, K.J., Dzombak, D.A. and Morel, F.M.M., 1985. A surface précipitation model for the sorption of cations on metal oxides. Journal of Colloid and Interface Science, 106, 1: 226-242.
- [7] Music, S., Ristic., M. 1992. Adsorption of zinc(II) on hydrous iron oxides. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 162, No 2, 351-362.
- [8] Benjamin, M.M, Leckie, J.O. 1980. Multiple-Site Adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on Amorphous Iron Oxyhydroxyde. Journal of Colloid and Interface Science, 79, No 1, 209-221.
- [9] Coughlin, B.R., Stone, A.T. 1995. Nonreversible Adsorption of Divalent Metal Ions (MnII, CoII, NiII and PbII) onto Goethite : Effects of Acidification, FeII Addition, and Picolinic Acid Addition. Environmental Science and Technology, 29, No 9, 2445-2455.
- [10] Harvey, D.T., Linton, R.W. 1984. X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) of Adsorbed Zinc on Amorphous Hydrous Ferric Oxide. Colloids and Surfaces, 11, 81-96.
- [11] Nowack, B., Lützenkirchen, J., Behra, P., Sigg, L. 1996. Modeling the Adsorption of Metal-EDTA Complexes onto oxides. Environmental Science and Technology, 30, 2397-2405.

- [12] Piccardi, G., Udisti, R., Cellini-Legittimo. 1989. Mikrochimica Acta [Wien], III, 7-16.
- [13] Ravaine, D., Ziebel, A. Octobre 1979. Analyse des phases du zinc dans les coproduits sidérurgiques, LAB-No 46.
- [14] Louryé, Y., 1975. Aide mémoire de chimie analytique. Edition de MOSCOU.
- [15] Muranyi-Kovacs, I., 1992. Le risque chimique. I.N.S.E.R.M
- [16] Drapier, B., Fanni, J., Parmentier, M., Vilasi, M., 1997. Evaluation of lactose crystalline forms non-destructive analysis. J. of Dairy Science, Vol 80, No 2.
- [17] Courrier, B., Gleitzer, C., Baron, J., Poirson, G., Gourlaouen, J.G. 1974. Dosage du quartz dans les briques de silice par diffractométrie des rayons X : Corrélation avec la post-dilatation. Commission des cokeries. Association technique de la sidérurgie française.
- [18] Fiches ASTM.
- [19] Pascal, P., Nouveau traité de chimie minérale. ed. MASSON et Cie 1958.
- [20] Charlot, G., Les réactions chimiques en solution, Ed.MASSON 1969.
- [22] Meites, L., 1963. Handbook of analytical chemistry. McGraw-Hill book company.
- [23] Hacquard, E., 1997. Interaction des cations métalliques avec les sulfures divisés en milieu basique. Application à la fixation du Ni(II) sur la pyrite et l'arsénopyrite, Thèse de 3^{ème} cycle, NANCY.
- [24] Yong-Ming Hseu, Rechnitz, G.A., 1968. Analytical study of a sulfide ion-selective membrane electrode in alkaline solution. Analytical chemistry, 40, No 7, 1054-1060

[25] Meux, E., Boulanger, B., Lecuire, J.M., 1995 Contrôle des solutions de polysulfures par dosage volumétrique. *Analisis*, 23, 352-356

[27] Charlot, G., 1974. *Chimie analytique quantitative*, volume 1, ed. MASSON et Cie.

[28] Pointeau, R., Bonastre, J., 1970. *Eléments de polarographie*, Ed Masson.

ANNEXE

Techniques d'analyses

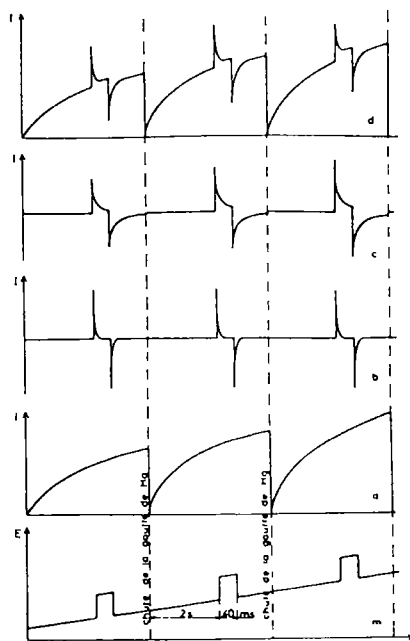
Technique polarographique de dosage du cation Zn^{2+}

La technique polarographique mise en oeuvre pour doser l'ion Zn^{2+} est la polarographie à impulsion d'amplitude constante avec détection différentielle du courant (DPP). Dans ce cas [28], l'intensité qui traverse l'électrode a trois composantes (figure 1). La première (a) est due à la variation linéaire du potentiel imposé. La seconde (b) est la composante capacitive due à l'impulsion et la troisième (c) est la composante faradique due à cette même impulsion. Les deux premières composantes peuvent être éliminées, la composante (a) au moyen de dispositifs électroniques, la seconde (b) en ne mesurant l'intensité que sur une courte période en fin de vie de la goutte, c'est à dire au moment où cette composante est devenue négligeable. Par un double échantillonnage du courant, on obtient une courbe qui correspond à la dérivée des polarogrammes classiques avec une élimination quasi-totale de l'effet capacitif.

Les techniques impulsionnelles en polarographie comptent parmi les méthodes les plus sensibles de détermination directe de concentrations et sont parfaitement adaptées à l'analyse de traces. Dans les meilleures conditions, on peut détecter des concentrations de $5 \cdot 10^{-7}$ M en composés réductibles.

Figure 1 : Composante du courant en DPP

- m) tension appliquée
- a) courant dû à la tension lentement variable
- b) courant capacitif
- c) courant faradique
- d) courant total



L'appareillage utilisé au LEM est un stand polarographique Radiometer MDE 150 relié à un analyseur Radiometer POL 150. L'ensemble est relié à un micro-ordinateur qui permet le transfert des données au moyen du logiciel TraceMaster 5.

La cellule est constitué d'un montage à trois électrodes :

- électrode de travail à goutte de mercure
- électrode auxiliaire de platine
- électrode de référence AgCl/Ag⁰, Cl⁻

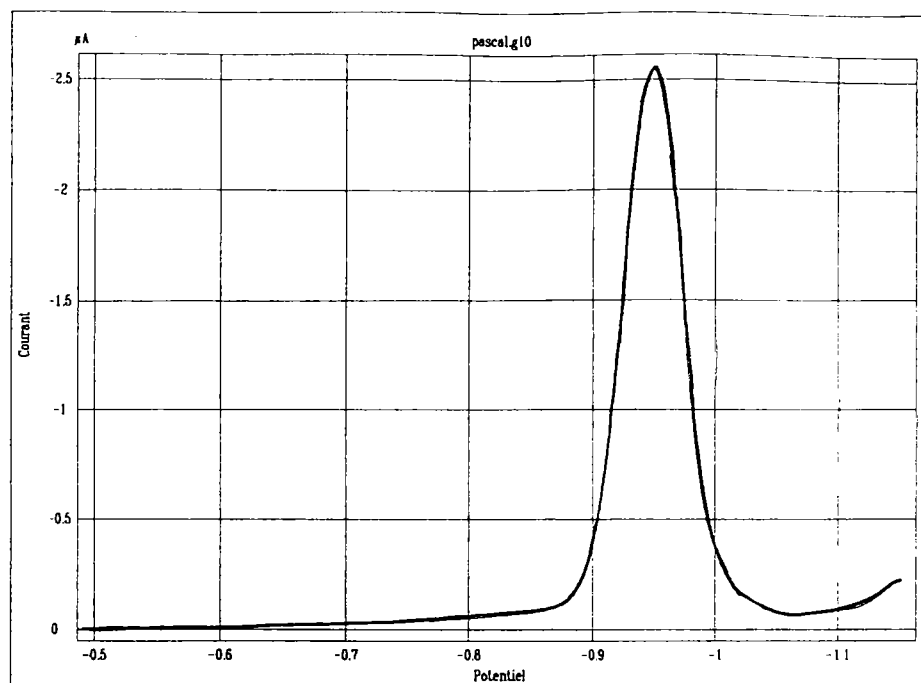
Les caractéristiques de l'exploration en potentiel sont les suivantes :

- balayage en potentiel de -0,5 V à -1,15 V par rapport au système AgCl/Ag⁰, Cl⁻
- vitesse de balayage 5 mV.s⁻¹
- hauteur d'impulsion 0,05 V
- temps de goutte 0,3 s

La cellule est dégazée à l'argon pendant 300 secondes avant d'effectuer la mesure.

Le signal se développe sous la forme d'un pic centré sur -0,95 V. La hauteur de pic, exprimée en μA , est proportionnelle à la concentration de l'espèce réduite. Un exemple de polarogramme est donné sur la figure 2.

Figure 2 : Polarogramme de Zn^{2+} en milieu HCl 0,1 N.



La technique utilisée pour relier l'intensité des signaux de réduction à la concentration de l'espèce réduite est basée sur la méthode des ajouts dosés. Cette méthode consiste à tracer le polarogramme de la solution à doser, puis à pratiquer un ajout d'une solution étalon pour comparer les hauteurs de pic obtenus. Les mesures ont été réalisées sur 10 ml de la solution acidifiée à 0,1 M en HCl.

Spectrométrie d'absorption atomique

La méthode la plus couramment utilisée pour le dosage des métaux en solution est la spectrométrie d'absorption atomique. L'appareillage que nous employons pour cette étude est commercialisé par la société UNICAM, il s'agit d'un spectromètre d'absorption atomique de type flamme référencé UNICAM 969 AA (Solaar series). La flamme est obtenue en utilisant un mélange air/acétylène produisant une flamme à environ 2300 °C. La lampe à cathode creuse permet d'émettre le spectre électromagnétique de raies de l'atome de l'élément à doser. Dans notre cas, il s'agit d'une lampe spécifique des éléments fer, nickel et manganèse dont le faisceau, porté à une longueur d'onde de 248,3 nm est caractéristique de l'élément fer que nous voulons doser.

Les échantillons sont dilués de manière à respecter la gamme de concentration dans laquelle l'absorption varie linéairement avec la concentration en fer. La gamme d'étalonnage choisie pour cette étude s'étend de 0,1 à 5 mg.l⁻¹.

SUMMARY

The treatment process of liquid waste containing heavy metals by metal hydroxide precipitation is the most commonly employed. At the present time, the sludge are an ultimate waste which are stored in landfilling.

In a first time, the objective is the inertizing of heavy metal like zinc. The principle of transformation of leaching forms containing heavy metal in metallic sulfides slightly soluble appears like a way to explore. The present work confirms that a sulfurization of mineralogic form of zinc containing in sludge is faisable from polysulfides solutions. The performance of this process is confirmed in the case of real sample stemming from industry.

In a second time, we studied the possibility of the selective extraction method by leaching of zinc-bearing phases. Chemical leaching of ZnO and $Zn(OH)_2$ with a solution of inorganic ligand as thiosulphate and organic ligand such as polyethylene-polyamine appeared to be an efficient method. This detoxication method has been validated using these reagents on the real hydroxide sludge stemming from industry. The result confirms that this treatment led to the extraction of the potential polluting zinc fraction contained in the waste.

The last method studied the possibility of selective precipitation of heavy metal contained in liquid waste before classical physicochemical treatment. The reducing power of polysulfides and the formation possibility of metallic sulfides slightly soluble bring about the selective precipitation of zinc sulfide and nickel sulfide in mixte solution of fer-zinc-nickel. The treatment of liquid waste containing heavy metal is possible. The final-products are a sulfur-metallic sulfur heavy metal mixture and an hydroxide ferric cake. The use of this products as new materials in different industries is actually under study.

RESUME

La gestion actuelle des effluents liquides contenant des métaux lourds passe par des traitements qui conduisent à l'obtention de boues d'hydroxydes métalliques dont la mise en décharge pose un problème de coût et de capacité d'accueil des sites de stockage.

La recherche de nouvelles voies de traitement de ces déchets minéraux, principalement ceux chargés en fer et en zinc, doit permettre, par des opérations d'inertage chimique et de valorisation matière, de limiter voir d'éviter la mise en décharge. Leur principe repose sur une sélectivité de la réactivité chimique des espèces métalliques présentes.

La première voie envisagée correspond à une recherche de stabilisation chimique sous forme de sulfure insoluble des formes minéralogiques du zinc présents dans les boues d'hydroxydes métalliques en mettant à profit la réactivité de solutions de polysulfures. Le procédé appliqué à des boues synthétiques puis industrielles démontre que le déchet peut être inerté à température ambiante et pour des temps de traitement compatibles avec les impératifs industriels.

Un second procédé permet la détoxification du déchet par extraction des éléments polluants et le recyclage des produits obtenus en vue d'une valorisation matière. L'utilisation de ligands minéraux comme les thiosulfates et de ligands organiques de la famille des polyéthylène-polyamines permet l'obtention de réactifs lixivants conjuguant effet de pH et de complexation. La solubilité importante des formes ZnO et $Zn(OH)_2$ dans ces milieux permet d'envisager un traitement similaire sur les boues d'hydroxydes. Une étude cinétique de la lixiviation montre qu'il est possible d'extraire dans des conditions économiques et technologiques acceptables la quasi-totalité du zinc présent dans le solide sans entraînement de fer.

La dernière voie étudiée propose de mener des opérations de précipitation sélective des cations métalliques présents dans l'effluent, en amont des traitements physico-chimiques classiques. Les propriétés oxydoréductrices et sulfurantes des polysulfures permettent de précipiter, dans des solutions mixtes de fer-zinc-nickel, le sulfure de zinc ou de nickel sans entraîner la précipitation du fer. Ce type de protocole appliqué à des effluents industriels conduit à la récupération des sulfures des métaux lourds avant la précipitation des hydroxydes de fer. Les résidus sulfurés ainsi que les hydroxydes de fer pourraient être réorientés vers des filières de valorisation ou de recyclage.

MOTS CLES

Hydroxydes métalliques - Valorisation - Dissolution sélective - Déchets - Précipitation sélective - Métaux lourds - Polysulfures - Inertage