

N° d'ordre : 26/012-M/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENE (USTHB) - ALGER
FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

En : CHIMIE

Option : Chimie et Physique des Matériaux Inorganiques

Par : Mr. BOUDAA Amrane

Thème

**RECUPERATION ET SEPARATION DU SYSTEME
Co(II)/Ni(II) A PARTIR DES SOLUTIONS
CHLORHYDRIQUES**

Soutenu publiquement, le 17/05/ 2012, devant le jury composé de :

M^{me} KERKOUCHE-HANK Zakia	Professeur à l'U.S.T.H.B.	Présidente
M^{me} SADI Fatma	Professeur à l'U.S.T.H.B.	Directeur de mémoire
M^r ABDESSEMED Djamal	Professeur à l'U.S.T.H.B.	Examineur
M^r YASSAA Nouredine	Professeur à l'U.S.T.H.B.	Examineur

	Page
INRODUCTION GENERALE.....	1
 PARTIE I: ETUDE THEORIQUE 	
CHAPITRE I : LE NICKEL ET LE COBALT	
I. Généralités sur les métaux.....	4
I.1 LE NICKEL.....	5
I.1.1. Les minerais du Nickel.....	6
I.1.2. Utilisations du Nickel.....	6
I.1.1.3. Effets du Nickel sur la santé humaine et sur l'environnement.....	8
I.2 LE COBALT	9
I.2.1. Les minerais du Cobalt.....	9
I.2.2. Utilisations du Cobalt.....	10
I.2.3. Effets du Cobalt sur la santé humaine et sur l'environnement.....	10
 CHAPITRE II : EXTRACTION PAR SOLVANT ET TRANSPORT PAR MEMBRANNE LIQUIDE. APPLICATIONS 	
II.1. PRINCIPES GENERAUX DE L'EXTRACTION PAR SOLVANT	12
II.1.1. Principe de base.....	12
II.1.2. Paramètres d'extraction.....	13
➤ Les paramètres physiques.....	13
➤ Les paramètres chimiques.....	13
II.1.2.1. Choix de l'agent extractant.....	13
II.1.2.2. Choix du diluant.....	14
II.1.3. Loi de distribution - Constante de distribution.....	14
II.1.4. Coefficient de distribution D_M.....	15
II.1.5. Rendement ou Efficacité de l'extraction (E_M).....	16
II.1.6. Facteur de séparation.....	16
II.1.7. Processus d'extraction.....	16

II.1.7.1.	Extraction de cations métalliques par solvatation.....	17
II.1.7.2.	Extraction de cations métalliques par échange de cation.....	19
II.1.7.3.	Extraction de cations métalliques par échange d'anions.....	20
II.1.7.4.	Extraction de cations métalliques par chélation.....	21
II.1.8.	Phénomène de synergie.....	22
II.1.8.1.	Différents systèmes synergiques.....	23
II.1.8.2.	Extraction synergique par mélange d'extractant échangeur de cation- extractant neutre.....	24
II.1.9.	Applications de l'extraction par solvant.....	25
II.1.10.	Application à l'extraction du nickel et du cobalt.....	25
II.2.	PRINCIPES GENERAUX DU TRANSPORT PAR MEMBRANE LIQUIDE.....	28
II.2.1.	Définition d'une membrane.....	28
II.2.2.	Les procédés membranaires.....	29
II.2.3.	Les membranes liquides.....	30
II.2.3.1.	Définition.....	30
II.2.3.1.	Les différents types de membranes liquides.....	30
a.	Membranes liquides épaisses.....	31
b.	Membranes liquides émulsionnées.....	31
c.	Les membranes liquides supportées.....	32
II.2.4.	Processus membranaire	33
II.2.4.1.	Transport simple.....	33
II.2.4.1.	Transport facilité.....	34
II.2.4.3.	Transport couplé.....	35
a.	Co-transport.....	35
b.	Contre-transport.....	35
II.2.5.	Applications des membranes liquides	36
PARTIE II : ETUDE EXPERIMENTALE		
CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES		
III.1.	PROCEDURE D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU NICKEL ET DU COBALT	37
III.1.1.	Réactifs utilisés.....	37
❖	Phases aqueuses.....	37
❖	Phases organiques.....	38
III.1.2.	Matériels.....	38

III.2. PROCÉDE EXPERIMENTAL DE TRANSPORT DU NICKEL (II) ET DU COBALT (II) À TRAVERS UNE MEMBRANE LIQUIDE.....	38
III.2.1. Schéma expérimental.....	38
III.2.2. Réactifs utilisés.....	39
III.3. METHODE D'ANALYSE.....	40
III.3.1. Spectroscopie d'absorption atomique.....	40
III.3.2. Principe.....	41
III.3.3. Loi d'absorption atomique.....	42
III.3.4. Conditions de dosage.....	42
III.3.5. Procédure d'étalonnage.....	43
a. Courbe d'étalonnage du Cobalt.....	43
b. Courbe d'étalonnage du Nickel.....	44
III.4. PARAMETRES D'EXTRACTION ET DE REEXTRACTION.....	45
III.4.1. Paramètres physico-chimiques.....	45
III.4.2. Calcul des rendements d'extraction et du coefficient de distribution.....	46
 CHAPITRE IV : EXTRACTION PAR SOLVANT DU NICKEL (II) ET DU COBALT (II) EN MILIEU CHLORHYDRIQUE. SEPARATION Co-Ni 	
IV.1. EXTRACTION DU NICKEL (II) EN MILIEU CHLORHYDRIQUE.....	47
IV.1.1. Extraction du Nickel par la tri-n-octylamine (TOA).....	47
IV.1.1.1. Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique.....	47
IV.1.1.2. Influence du PH.....	48
IV.1.1.3. Influence de la concentration en TOA.....	49
IV.1.2. Extraction du Ni(II) par l'acide di (2-ethylhexyl) Phosphorique (HDEHP).....	50
IV.1.2.1. Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique	50
IV.1.2.2. Effet du pH.....	51
IV.1.2.3. Mécanisme d'extraction.....	51

IV.1.3. Extraction du Ni(II) par le tri-n-butyl phosphate (TBP).....	52
IV.1.3.1. Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique.....	53
IV.1.3.2. Influence du pH.....	53
IV.1.3.3. Influence de la concentration de TBP.....	54
IV.1.4. Extraction par synergisme du Nickel(II) : HDEHP-TBP.....	55
IV.1.4.1. Effet du rapport HDEHP/ TBP.....	55
IV.1.4.2. Influence de la concentration de HCl.....	56
IV.1.5. Conclusion.....	57
IV.2. EXTRACTION DU COBALT (II) EN MILIEU ACIDE CHLORHYDRIQUE.....	58
IV.2.1. Extraction du Cobalt par la tri-n-octylamine (TOA).....	58
IV.2.1.1. Influence de la concentration de HCl.....	58
IV.2.1.2. Influence du pH.....	59
IV.2.1.3. Influence de la concentration de la TOA.....	59
IV.2.2. Extraction du Co(II) par l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (HDEHP).....	61
IV.2.2.1. Effet de la concentration de l'acide chlorhydrique.....	61
IV.2.2.2. Effet du pH.....	62
IV.2.2.3. Effet de la concentration de HDEHP.....	62
IV.2.3. Extraction du Cobalt(II) par TBP.....	63
IV.2.3.1. Influence de la concentration de HCl.....	64
IV.2.3.2. Influence du pH.....	64
IV.2.3.3. Mécanisme d'extraction.....	65
IV.2.4. Extraction du Cobalt(II) par synergisme. HDEHP-TBP.....	66
IV.2.4.1. Effet du rapport HDEHP/ TBP.....	66
IV.2.4.2. Influence de la concentration de HCl.....	67
IV.3. SEPARATION COBALT-NICKEL EN MILIEU CHLORHYDRIQUE PAR LA TRI-N-OCTYLAMINE (TOA).....	68
IV.3.1. Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique.....	68
IV.3.2. Facteur de séparation.....	69
IV.4. CONCLUSION.....	70

CHAPITRE V : TRANSPORT DU NICKEL (II) ET DU COBALT (II) PAR UNE MEMBRANE LIQUIDE. APPLICATION A UNE SOLUTION REELLE	
V. TRANSPORT DU NICKEL (II) ET DU COBALT (II) PAR UNE MEMBRANE LIQUIDE.....	71
V.1. TRANSPORT DU NICKEL(II) PAR LA TRI-N-OCTYLAMINE (TOA).....	72
V.1.1. Milieu acide chlorhydrique.....	72
V.1.2. Mécanismes de transport membranaire.....	73
V.2. TRANSPORT DU COBALT (II) PAR LA TRI-N-OCTYLAMINE (TOA).....	74
V.2.1. Milieu acide chlorhydrique.....	74
V.2.2. Mécanismes de transport membranaire.....	75
V.3. APPLICATION DU PROCEDE MEMBRANAIRE A UNE SOLUTION REELLE.....	76
V.3.1. Présentation de l'Office National de l'Assainissement.....	76
V.3.2. La station d'épuration de Baraki.....	77
V.3.3. Récupération et Caractérisation des échantillons.....	77
V.3.4. Résultats expérimentaux.....	78
V.3.4.1. Transport du Nickel (II) par la tri-n-octylamine (TOA).....	78
V.3.4.2. Transport du Cobalt (II) par la tri-n-octylamine (TOA).....	79
V.4. CONCLUSION.....	80
CONCLUSION GENERALE.....	81
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	83
ANNEXE.....	89

RECUPERATION ET SEPARATION DU SYSTEME Co(II)/Ni(II) A PARTIR DES SOLUTIONS CHLORHYDRIQUES*

M^r Amrane BOUDAA **

Laboratoire d'Electrochimie-Corrosion, Métallurgie et Chimie Minérale.

Faculté de Chimie. USTHB

Résumé:

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à la récupération et à la séparation du système Cobalt (II) / Nickel (II) à partir des solutions chlorhydriques par extraction liquide-liquide, en utilisant différents types d'extractants dissous dans le kérosène, et par un procédé purification-concentration à travers une membrane liquide.

Dans un premier temps, nous avons étudié les paramètres fondamentaux de l'extraction liquide-liquide (concentration de l'acide, pH, concentration de l'extractant) par : la tri-n-octylamine (TOA), l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (HDEHP), le tri-n-butyl phosphate (TBP) et par synergisme avec le mélange HDEHP-TBP.

L'examen des variables conventionnelles a permis de déterminer les paramètres chimiques donnant des rendements d'extraction optimum. Des rendements intéressants ont été obtenus pour des solutions diluées (100ppm).

L'étude de la possibilité de la séparation Co (II)-Ni (II) par la tri-n-octylamine (TOA) a été effectuée.

Dans un second temps, nous avons appliqué le procédé purification-concentration pour le transport du Co (II) et Ni (II) en milieu acide chlorhydrique. Le couplage se fait par l'association de deux compartiments extraction et réextraction à l'aide d'une membrane liquide utilisant la tri-n-octylamine (TOA) comme transporteur.

Le procédé purification-concentration est une technique membranaire qui combine à la fois les avantages de l'extraction par solvant et ceux des membranes, laisse présager de larges perspectives dans le cas des traitements et la valorisation des effluents industriels contenant les métaux lourds et toxiques, cette opération unitaire est donc très économe en eau et en matières premières (recyclage des réactifs et extractants).

*Mémoire de Magister : Chimie et Physique des Matériaux Inorganiques

**Directeur de thèse : Mme Fatma SADI. Professeur. U.S.T.H.B.

I.Introduction

L'environnement et la pollution, ces deux termes qui ont longtemps évoqué dans les esprits des concepts contradictoires, semblent dépendants pour toujours. Cependant, de nombreuses industries de transformation physico-chimique de la matière et plus spécialement, la galvanoplastie, sidérurgie,...etc ; elles sont génératrices de quantités importantes d'effluents aqueux contenant diverses espèces chimiques : substances organiques, métaux lourds (Co, Ni, Zn, Cu, Pb, Cd... etc), qu'il est nécessaire de traiter avant rejet afin de limiter leurs effets polluants pour l'environnement.

Le Cobalt et le Nickel sont des métaux lourds hautement toxiques, une autre source des flux de déchets de ces deux métaux provient de l'exploitation minière, qui ne cesse d'augmenter ce qui entraîne alors leur présence de plus en plus significative dans les eaux usées et avoir un impact sur l'environnement.

Actuellement, que l'exigence de la protection de l'environnement peut être résolue via différents procédés physico-chimiques, cependant, le problème de la valorisation reste entier. En effet, il existe plusieurs procédés qui permettent de récupérer les métaux lourds contenus dans les effluents aqueux parmi lesquels on peut citer la précipitation [1], l'adsorption sur charbon actif [2,3] les échangeurs d'ions [4-7], l'électrolyse [8], la séparation par membrane [9,10], extraction par solvant [11,12].

L'extraction liquide-liquide joue un rôle très important dans divers secteurs industriels et ses applications couvrent les champs des industries de chimie organique, minérale, pétrochimique, nucléaire...etc. C'est une technique efficace et peu coûteuse, elle a fait l'objet de plusieurs études et améliorations portant sur la récupération et la purification de molécules chimiques ou de biomolécules [13-15].

Avec des efforts étendus de recherche sur le développement des procédés membranaires, il apparaît une nouvelle technologie de traitement, basée sur la technologie de la membrane qui est devenue une option prometteuse pour le traitement des eaux [16,17] et les eaux résiduaires [18].

Nous avons appliqué le procédé membranaire caractérisé par l'association extraction-réextraction liquide-liquide aux systèmes suivants :

- Ni (II), HCl / TOA / HCl
- Co (II), HCl / TOA / HCl

Après avoir étudié les paramètres influençant le transport du nickel (II) et du cobalt (II) à travers une membrane liquide utilisant la tri-n-octylamine (TOA) comme transporteur ensuite, nous avons appliqué le procédé membranaire à une solution réelle, soit à un rejet du laboratoire de l'office national de l'assainissement.

II. ETUDE DES SYSTEMES D'EXTRACTION : RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons entrepris une étude systématique des systèmes d'extraction comportant le Nickel(II) et le Cobalt (II) en milieu chlorhydrique par différents extractants dissous dans le kérosène à savoir :

- la tri-n-octyl amine (TOA) ;
- l'acide di (2-ethyl hexyl) phosphorique (HDEHP) ;
- le tri-n-butyl phosphate (TBP);
- le mélange acide di (2-ethylhexyl) phosphorique (HDEHP) - tri-n-butyl phosphate (TBP) ;
- et la séparation du Nickel (II)-Cobalt (II) par la tri-n-octyl amine (TOA).

Ces systèmes recouvrent les mécanismes d'extraction [19-21] : mécanisme par solvation pour le tri-n-butylphosphate (TBP), échangeur de cations (HDEHP), échangeur d'anions comme l'amine tertiaire (TOA) et par synergisme (HDEHP / TBP). Nous avons examiné, pour ces systèmes synthétiques, les variables conventionnelles d'extraction liquide-liquide.

❖ *Paramètres de la phase extraction*

- la concentration d'acide chlorhydrique,
- le pH,
- la concentration de l'extractant.

❖ *Paramètres liés à la membrane*

- la nature et la concentration de l'extractant.

❖ *Paramètres de la phase réextraction*

- la nature et la concentration de la phase réextraction,
- le temps du transport.

Nous avons déterminé les concentrations en Ni(II) et en Co (II) dans la phase aqueuse d'extraction. Les dosages ont été effectués par la spectrométrie d'absorption atomique [22, 23] à la longueur d'onde 232.00 nm et 240.70 nm respectivement pour le nickel et le cobalt.

❖ *Calcul des coefficients de distribution et des rendements*

Nous avons défini les coefficients de distribution (D) et le rendement d'extraction R (%), grâce aux relations suivantes :

$$D = \frac{C_{org}}{C_{aq}} ; \quad R(\%) = 100D / (1+D).$$

Avec : C_{org} : Concentration en phase organique.

C_{aq} : Concentration en phase aqueuse.

II.1. EXTRACTION PAR SOLVANT DU Ni (II) EN MILIEU CHLORHYDRIQUE

Nous avons examiné l'extraction par : TOA, HDEHP et le TBP.

II.1.1. Extraction par la tri-n-octylamine

Les différents paramètres d'extraction [24] ont fait l'objet d'étude.

II.1.1.1. Influence de la concentration d'acide chlorhydrique

L'extraction du nickel (II) a été réalisée à partir d'une solution de concentration constante en Ni (II) 100ppm et de concentration variable en acide chlorhydrique par une solution de tri-n-octylamine (TOA) à 0.1 M dans le kérosène. La figure1 représente les résultats obtenus.

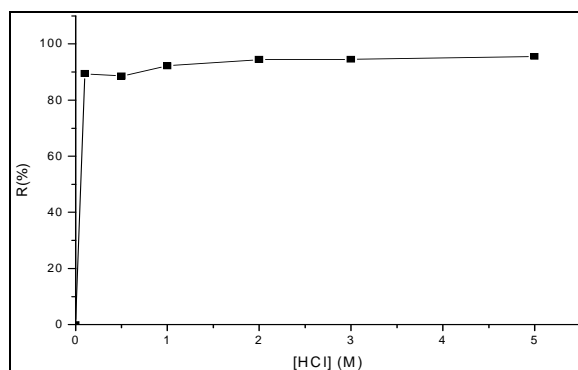


Figure 1. Influence de la concentration de HCl sur le rendement d'extraction du nickel (II). $[\text{Ni(II)}]_0 = 100\text{ppm}$, $[\text{TOA}] = 0.1\text{M}$ /kérosène.

Les rendements d'extraction en nickel (II) augmentent lorsque la concentration de l'acide chlorhydrique croît et atteint un maximum d'extraction de l'ordre de 95.53% à une concentration de HCl égale à 5M.

II.1.1.2. Influence du pH

Pour étudier l'effet du pH sur l'extraction du nickel, nous avons fixé les paramètres de la phase aqueuse. Nous avons maintenu constant la concentration du nickel à 100ppm, la concentration des ions chlorures à 0.5 M et nous avons varié le pH par l'ajout de l'acide chlorhydrique 0.1 M ou de la soude (NaOH) 1M. La phase organique est constituée de l'extractant (TOA) à une concentration de 0.1 M dissout dans le kérosène.

La figure 2 donne l'évolution des rendements d'extraction en fonction du pH.

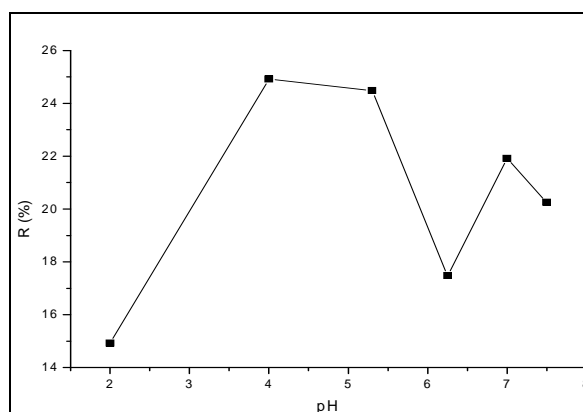


Figure 2. Variation du rendement d'extraction du nickel (II) en fonction du pH. $[\text{Ni}^{2+}]_0 = 100\text{ppm}$, $[\text{Cl}^-] = 0.5\text{ M}$, $[\text{TOA}] = 0.1\text{M}$ /kérosène.

Nous remarquons que le pH a un effet très important sur l'extraction du Ni (II), pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 4, le rendement augmente et atteint un maximum d'environ 25% à pH égal à 4 et au-delà, le rendement diminue considérablement.

II.1.1.3. Influence de la concentration de la tri-n-octylamine

Pour étudier l'influence de la concentration de la TOA sur l'extraction du nickel (II), nous avons fixé sa concentration à 100 ppm, celle des ions chlorures maintenue à 0.5M, le pH est fixé à 4. Les résultats obtenus sont portés sur la figure suivante :

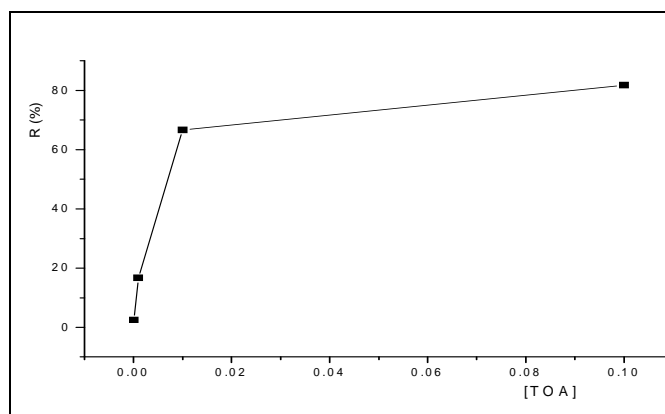


Figure 3. Variation du rendement d'extraction du nickel (II) en fonction de $[\text{TOA}]$. $[\text{Ni (II)}]_0 = 100\text{ppm}$, $[\text{Cl}^-] = 0.5\text{M}$, $\text{pH}=4$.

Nous remarquons que les rendements d'extraction croient lorsque la concentration en tri-n-octylamine augmente, ils atteignent un maximum de l'ordre de 81.72% à une concentration égale 0.1M en TOA.

II.1.2. Extraction du nickel (II) par l'acide di (2-ethylhexyl) phosphorique (HDEHP)

L'extraction du nickel (II) par l'acide di (2-éthyl hexyl) phosphorique [25] a fait l'objet d'étude en examinant les différentes variables chimiques.

II.1.2.1. Effet de la concentration de l'acide chlorhydrique

Nous avons varié la concentration de l'acide chlorhydrique et nous avons fixé la concentration en nickel à 100 ppm dans la phase d'extraction. La phase organique est constituée de l'extractant (HDEHP) à une concentration de 0.01 M dans le kérosène. La figure 4 représente la variation du rendement d'extraction du nickel en fonction de la concentration en acide.

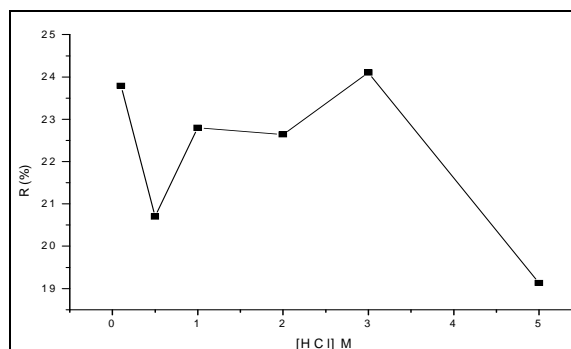


Figure 4. Influence de la concentration de HCl sur le rendement d'extraction du nickel (II). $[\text{Ni (II)}]_0 = 100\text{ppm}$, $[\text{HDEHP}] = 0.01\text{M}$ /kérosène.

Nous obtenons un rendement d'extraction de Ni(II) maximum à 3 M en acide chlorhydrique, soit de l'ordre de 24%, au-delà, les rendements d'extraction diminuent. Cette diminution peut être expliquée par la compétition de l'extraction de l'acide.

II.1.2.2. Effet du pH

Nous avons examiné l'influence du pH sur l'extraction du nickel (II) par HDEHP

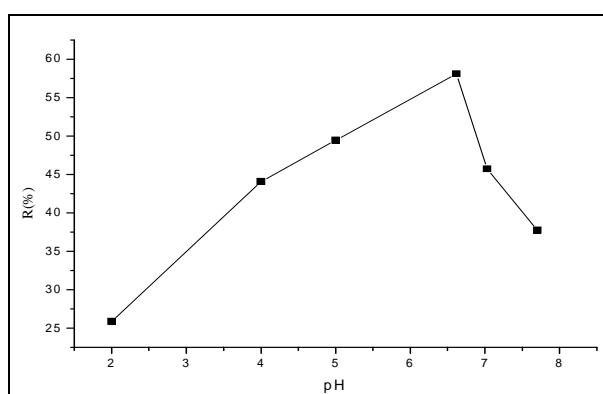


Figure 5. Variation du rendement d'extraction du nickel (II) en fonction du pH. $[\text{Ni}^{2+}]_0 = 100\text{ppm}$, $[\text{Cl}^-] = 3\text{M}$, $[\text{HDEHP}] = 10^{-2}\text{M}$ / kérosène.

Nous constatons que le pH joue un rôle très important sur le rendement d'extraction. En effet, l'extraction du nickel (II) passe par un maximum de 58% à pH égal à 6.62, puis il diminue lorsque le pH augmente.

II.1.2.3. Influence de la concentration de HDEHP

Pour étudier l'influence de la concentration de l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (HDEHP), nous avons maintenu la concentration des ions Ni(II) à 100 ppm, la concentration des ions chlorures est fixée à 3M, le pH égal à 6.62. Les résultats obtenus sont portés sur la figure suivante :

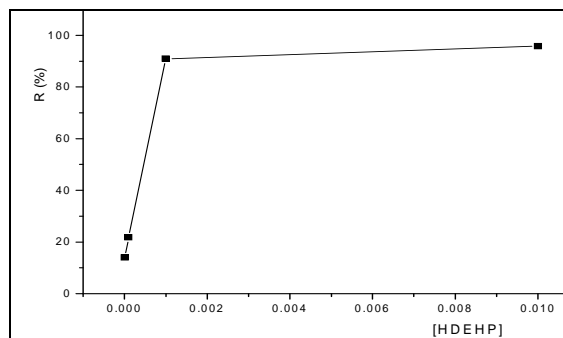


Figure 6. Variation du rendement d'extraction du nickel (II) en fonction de [HDEHP]. [Ni (II)]₀ = 100ppm, [Cl] = 3M, pH=6.62.

Nous remarquons que les rendements d'extraction croient lorsque la concentration en HDEHP augmente ils atteignent un maximum de l'ordre de 95.78% à une concentration égale à 0.01M HDEHP.

II.1.3. Extraction du nickel (II) par le tri-n-butyl phosphate

Afin de déterminer les conditions optimales pour l'extraction du nickel (II) en milieu chlorhydrique par le tri-n-butyl phosphate (TBP), les différents paramètres d'extraction ont fait l'objet d'étude.

II.1.3.1. Effet de la concentration de l'acide

L'extraction a été réalisée en mettant en contact la phase aqueuse, constituée d'une concentration constante [Ni (II)]₀= 100ppm dans l'acide chlorhydrique dont la concentration varie de 0.1M à 5M, et la phase organique qui est composée de [TBP]= 0.1M dissout dans le kérosène. Nous avons porté les résultats obtenus sur la figure 7.

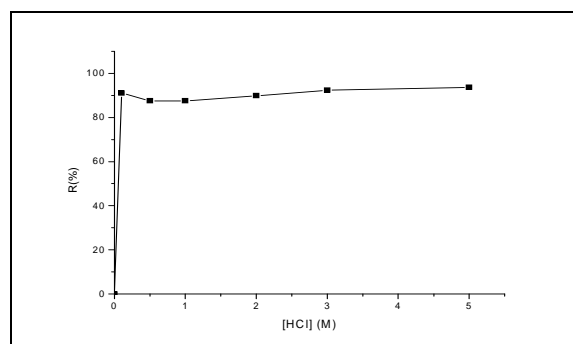


Figure 7. Influence de la concentration de HCl sur le rendement d'extraction du nickel (II). [Ni(II)]₀= 100ppm, [TBP]= 0.1M /kérosène.

Nous constatons que les rendements d'extraction en nickel (II) sont importants, sont de l'ordre de 93.6% à une concentration en acide chlorhydrique égale à 5M.

II.1.3.2. Effet du pH

Nous avons étudié l'influence du pH sur l'extraction du nickel (II). La figure suivante montre les résultats obtenus.

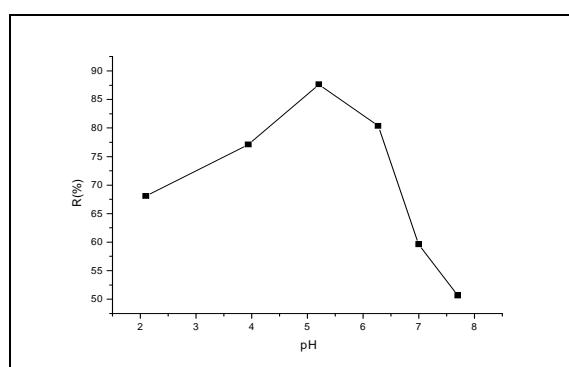


Figure 8. Variation du rendement d'extraction du Nickel (II) en fonction du pH
 $[\text{Ni(II)}] = 100\text{ppm}$, $[\text{Cl}^-] = 0.5\text{M}$, $[\text{TBP}] = 0.1\text{M}$ / kérosène.

Nous remarquons que le pH a un effet très important sur l'extraction du Ni (II), pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 5.21, le rendement augmente et atteint un maximum d'environ 87.63% à pH égal à 5.21 et au-delà, le rendement diminue considérablement.

II.1.3.2. Effet de la concentration de TBP

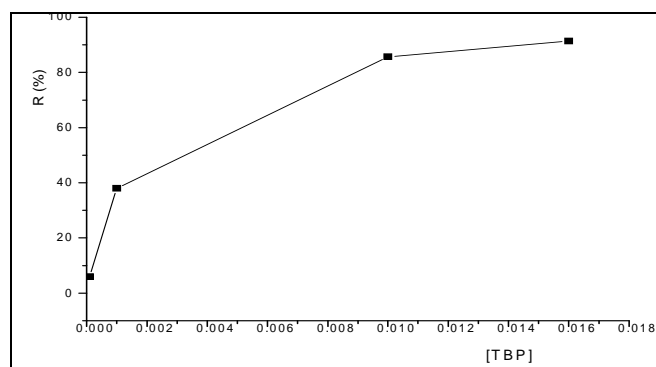


Figure 9. Variation du rendement d'extraction du nickel (II) en fonction de [TBP]
 $[\text{Ni (II)}]_0 = 100\text{ppm}$, $[\text{Cl}^-] = 0.5 \text{ M}$, $\text{pH} = 5.21$.

Nous constatons que les rendements d'extraction en nickel (II) sont importants, ils croissent avec l'augmentation de la concentration de l'extractant et atteignent un maximum de l'ordre de 91.34% à une concentration en TBP égale à 0,016 M .

II.2. EXTRACTION DU COBALT (II) EN MILIEU ACIDE CHLORHYDRIQUE

II.2.1. Extraction du cobalt par la tri-n-octylamine (TOA)

Nous avons examiné l'influence des différents paramètres chimiques.

II.2.1.1. Influence de la concentration de HCl

L'extraction du cobalt (II) a été réalisée en faisant varier la concentration en acide chlorhydrique et en maintenant constant la concentration initiale en cobalt (II) à 100ppm. La phase organique est composée de l'extractant (TOA) à 0.1 M dissout dans le kérosène.

La figure 10 représente les variations du rendement d'extraction en fonction de la concentration en acide chlorhydrique.

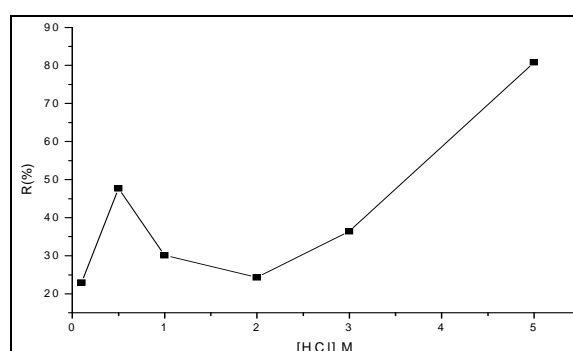


Figure 10. Influence de la concentration de HCl sur le rendement d'extraction du cobalt (II). $[Co^{2+}]_0 = 100\text{ppm}$, $[TOA] = 0.1\text{M}$ /kérosène.

Les rendements d'extraction en cobalt (II) augmentent lorsque la concentration de l'acide chlorhydrique croit, et atteignent un maximum d'extraction à une concentration de 5 M en HCl soit un rendement de 80.78%.

II.2.1.2. Influence du pH

Nous avons étudié l'influence de la variation du pH sur le rendement d'extraction. Nous avons fixé la concentration en cobalt (II) à 100ppm et la concentration des ions Cl^- à 0.5 M. La phase organique est constituée de l'extractant (TOA) à 0.1 M dans le kérosène. Les résultats obtenus sont portés sur la figure 11.

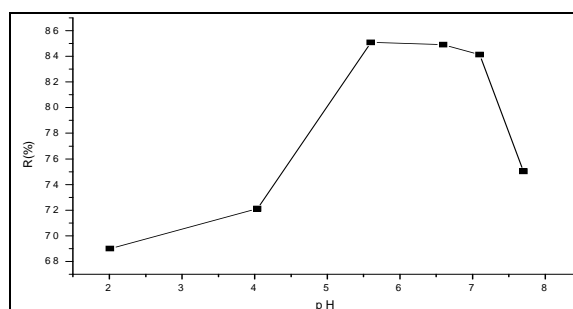


Figure 11. Variation du rendement d'extraction de cobalt (II) en fonction du pH. $[Co^{2+}]_0 = 100\text{ppm}$, $[Cl^-] = 0.5\text{M}$, $[TOA] = 0.1\text{M}$ / kerosene.

Nous constatons que le pH a un effet très important sur l'extraction du cobalt (II), pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 5.6, le rendement augmente et atteint un maximum d'environ 85% à pH égal à 5.6 et au-delà, le rendement diminue considérablement.

II.2.1.3. Influence de la concentration de la tri-n-octylamine

Pour étudier l'influence de la concentration de TOA sur l'extraction du Cobalt (II) nous avons fixé sa concentration à 100 ppm, celle des ions chlorures maintenue à 0.5M, le pH est fixé à 5.6. Les résultats obtenus sont portés sur la figure suivante :

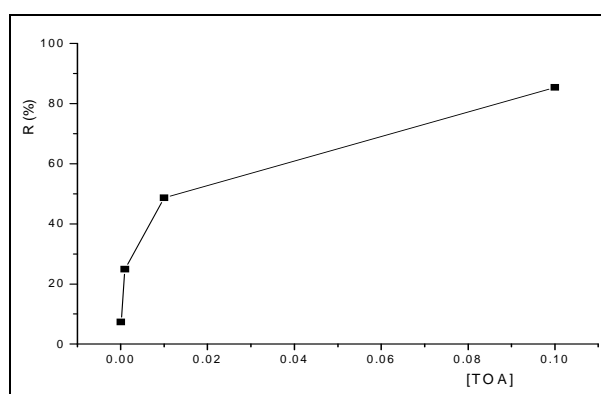


Figure 12. Variation du rendement d'extraction du cobalt (II) en fonction de [TOA]
[Co (II)]₀ = 100ppm, [Cl⁻] = 0.5M, pH=5.6.

Nous remarquons que les rendements d'extraction en cobalt (II) croissent lorsque la concentration de l'extractant (TOA) augmente, ils atteignent un maximum de l'ordre de 85.32% à une concentration égale à 0.1M en tri-n-octylamine.

II.2.2. Extraction du cobalt(II) par l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique

Nous avons réalisé l'extraction du cobalt (II) par l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (HDEHP). Les différents paramètres chimiques ont été examinés.

II.2.2.1. Effet de la concentration de l'acide

Nous avons suivi la variation du pourcentage d'extraction du cobalt (II) en faisant varier la concentration en acide chlorhydrique, avec une concentration en cobalt(II) fixée à 100ppm. La phase organique est constituée par 0.01M HDEHP dissout dans le kérosène.

Nous portons sur la figure 13 les résultats obtenus.

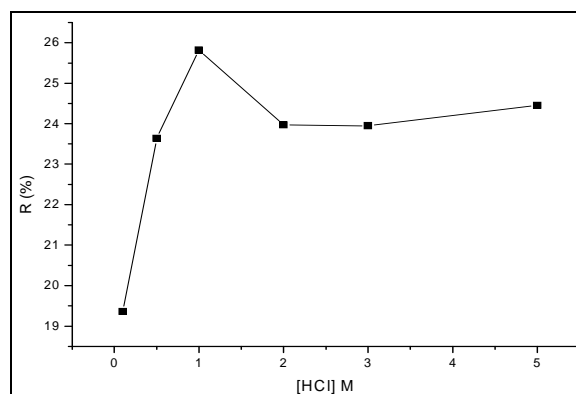


Figure 13. Influence de la concentration de HCl sur le rendement d'extraction du cobalt (II). $[Co(II)]_0 = 100\text{ppm}$, $[HDEHP] = 0.1\text{M}$ /kérosène.

Pour les faibles concentrations en acide chlorhydrique, le rendement d'extraction du Co (II) augmente et passe par un maximum d'environ 26% pour une concentration 1 M en HCl. Pour les fortes acidités le rendement d'extraction diminue.

II.2.2.2 Effet du pH

Afin d'examiner l'influence du pH sur le rendement d'extraction, nous avons fixé la concentration en cobalt (II) à 100ppm et celle des ions chlorures (Cl) à 1 M par l'ajout de chlorures de sodium (NaCl). La phase organique est constituée de HDEHP à 0.1 M dilué dans le kérosène. La figure 14 représente les résultats obtenus.

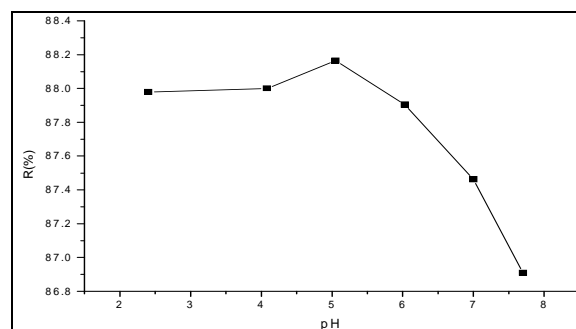


Figure 14. Variation du rendement d'extraction du cobalt (II) en fonction du pH. $[Co^{2+}]_0 = 100\text{ppm}$, $[Cl^-] = 1\text{M}$, $[HDEHP] = 0.1\text{M}$ / kérosène

Nous constatons que le pH joue un rôle important sur l'extraction du cobalt (II), en effet le meilleur rendement est obtenu à pH égal à 5, de l'ordre de 88.16% et au-delà le rendement d'extraction diminue considérablement.

II.2.2.3. Effet de la concentration de HDEHP

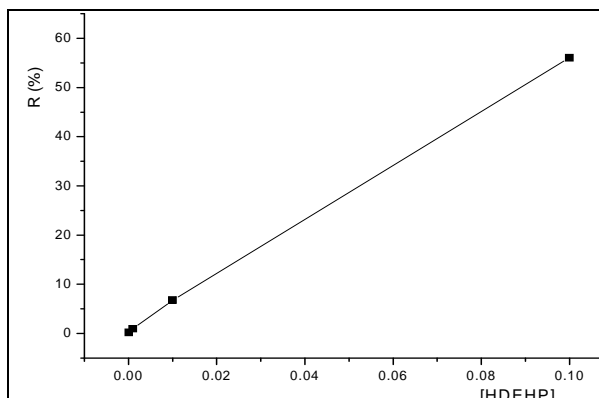


Figure 15. Variation du rendement d'extraction du cobalt (II) en fonction de [HDEHP]. $[Co(II)]_0 = 100\text{ppm}$, $[Cl^-] = 1\text{M}$, $\text{pH}=5.05$.

Nous avons obtenu une droite, ce qui indique que la variation du rendement d'extraction du cobalt (II) est proportionnelle à celle de l'extractant. Un maximum d'extraction, de l'ordre de 56.03%, est atteint à 0.1M en [HDEHP].

II.2.3. Extraction du cobalt par TBP

II.2.3.1. Influence de la concentration de HCl

La figure 16 montre les résultats obtenus.

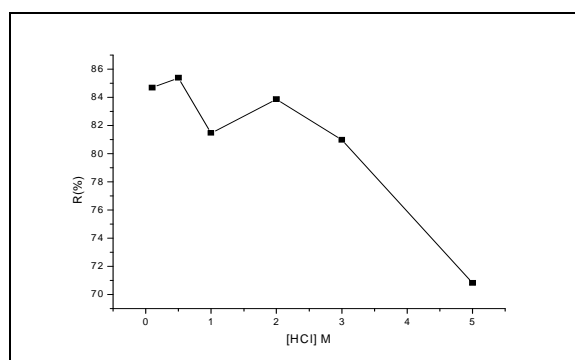


Figure 16. Variation du rendement d'extraction du Cobalt (II) en fonction de [HCl]. $[Co^{2+}] = 100\text{ppm}$, $[TBP] = 0.1\text{M}$ / kérosène.

Nous obtenons un rendement maximum pour 0.5 M en acide chlorhydrique soit de 85.37%. Il diminue considérablement lorsque la concentration en acide croit, ceci est dû à l'extraction compétitive de l'acide chlorhydrique.

II.2.3.2. Influence du pH

Nous avons étudié l'influence de la variation du pH sur l'extraction du cobalt (II) par le TBP. La variation du rendement d'extraction en fonction du pH est portée sur la figure 17.

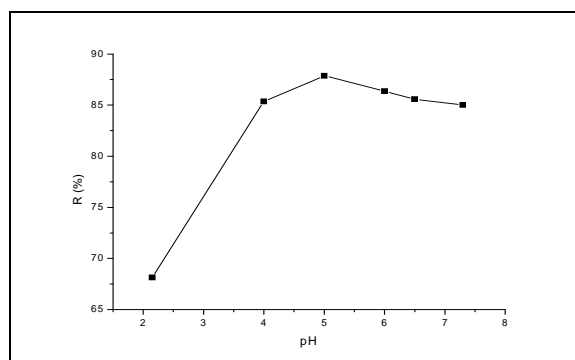


Figure 17. Variation du rendement d'extraction de Co (II) en fonction du pH
 $[Co^{2+}]_0=100\text{ppm}$, $[Cl^-]=0.5M$, $[TBP]=0.1M$ / kérosène

Nous remarquons que le rendement d'extraction du cobalt (II) croît avec l'augmentation du pH, et atteint un maximum de 87.86% pour un pH égal à 5 et au-delà, le rendement diminue.

II.2.3.3. Influence de la concentration de tri-n-butyl phosphate

Pour étudier l'influence de la concentration de TBP sur l'extraction du Cobalt (II) nous avons fixé sa concentration à 100 ppm, celle des ions chlorures maintenue à 0.5M, le pH est fixé à 5. Les résultats obtenus sont portés sur la figure 18.

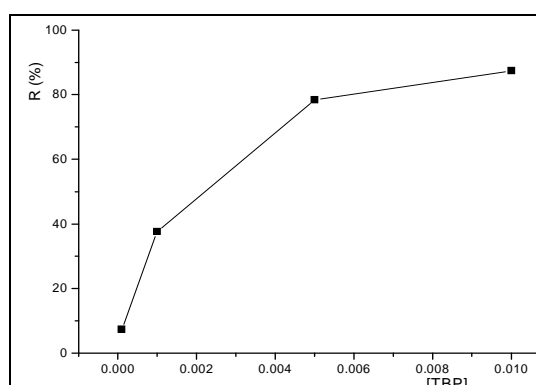


Figure 18. Variation du rendement d'extraction du cobalt (II) en fonction de [TBP]. $[Co(II)]_0 = 100\text{ppm}$, $[Cl^-] = 0.5M$, $pH=5$.

Nous remarquons que les rendements croient lorsque la concentration d'extractant (TBP) augmente, ils atteignent un maximum de l'ordre de 87.38% à une concentration égale 0.01M TBP.

II.3. EXTRACTION PAR SYNERGISME DU NICKEL (II) EN MILIEU CHLORHYDRIQUE PAR LE MELANGE HDEHP-TBP

II.3.1. Effet du rapport HDEHP/ TBP

Nous avons maintenu constant les paramètres de la phase aqueuse et les résultats obtenus sont portés sur la figure suivante :

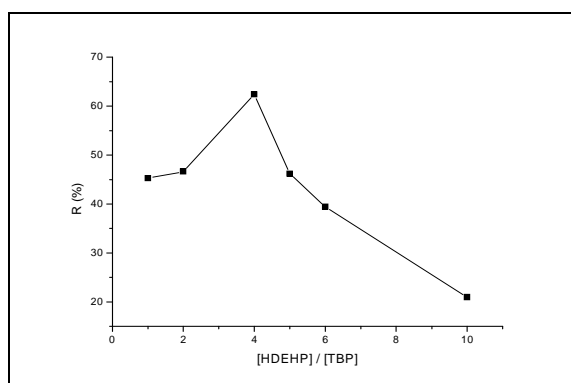


Figure 19. Variation du rendement d'extraction du Nickel (II) en fonction du rapport HDEHP/ TBP. $[HCl]=0.5$ M, $[Ni(II)]_0 = 100$ ppm.

Nous avons un maximum d'extraction du Ni(II) pour un rapport $[HDEHP]/[TBP]=4$, pour une concentration en acide chlorhydrique 0.5 M. L'effet de synergie a permis une exaltation du pourcentage d'extraction du nickel.

II.3.2. Influence de la concentration de HCl

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 20.

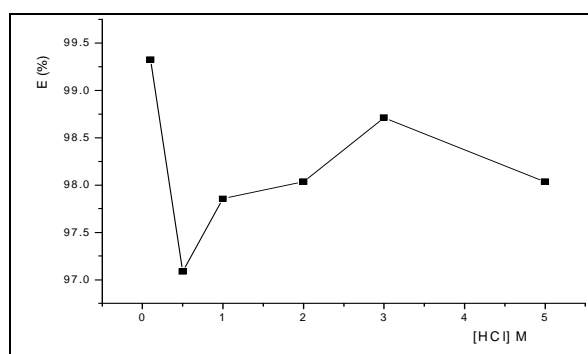


Figure 20. Variation du rendement d'extraction du nickel (II) en fonction de la concentration de HCl, $[Ni(II)]_0 = 100$ ppm, $[HDEHP]/[TBP] = 4$.

Nous observons une amélioration de l'extraction du nickel (II), nous obtenons un rendement de 99% pour une concentration d'acide égale à 0.1M.

II.4. EXTRACTION PAR SYNERGISME DU COBALT(II) EN MILIEU CHLORHYDRIQUE PAR LE MELANGE HDEHP-TBP

II.4.1. Effet du rapport HDEHP/ TBP

La figure 21 montre les résultats obtenus.

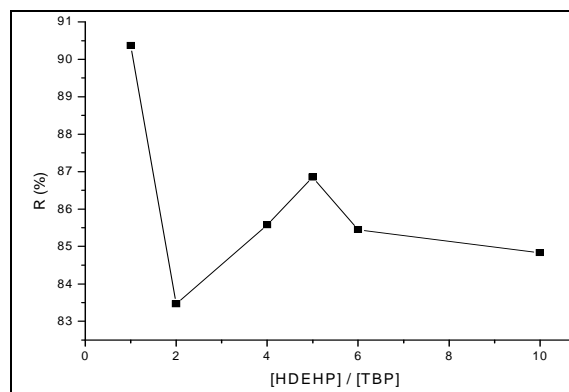


Figure 21. Variation du rendement d'extraction du Nickel (II) en fonction du rapport HDEHP/ TBP. [HCl]=0.5 M, [Co (II)]₀=100ppm.

Nous avons un maximum d'extraction du Co(II) pour un rapport [HDEHP]/ [TBP]= 1, pour une concentration en acide chlorhydrique 0.5 M. L'effet de synergie a fait augmenter le rendement d'extraction du cobalt (II).

II.4.2. Influence de la concentration de HCl

Pour un rapport [HDEHP]/ [TBP]= 1, nous avons examiné l'influence de la concentration en acide chlorhydrique de la phase d'extraction. La figure 22 montre les résultats obtenus.

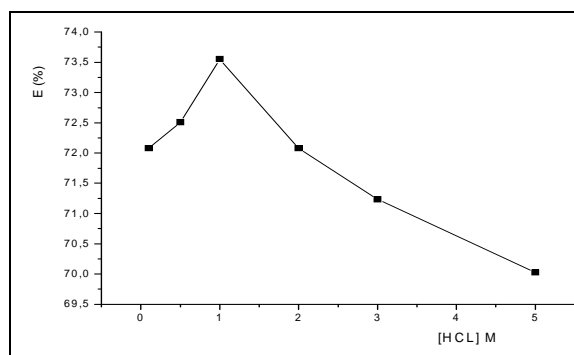


Figure 22. Variation du rendement d'extraction du cobalt (II) en fonction de la concentration de HCl. [Co (II)]₀ = 100ppm,[HDEHP] / [TBP] = 1.

Nous constatons qu'un maximum d'extraction du cobalt (II) est obtenu à une concentration de 1M en acide chlorhydrique soit de l'ordre de 73.55% et au-delà, le rendement diminue.

II.5. SEPARATION NICKEL-COBALT EN MILIEU CHLORHYDRIQUE PAR LA TRI-N-OCTYLAMINE (TOA)

Nous avons étudié la possibilité de la séparation Nickel (II)-Cobalt (II) à partir du milieu chlorhydrique[26], en premier lieu, nous avons examiné l'influence de l'acidité et ensuite, nous avons déterminé la valeur du facteur de séparation (β).

II.5.1. Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique

Nous avons étudié la séparation Nickel (II)-Cobalt (II) à partir du milieu chlorhydrique. Les résultats obtenus sont portés sur la figure 23.

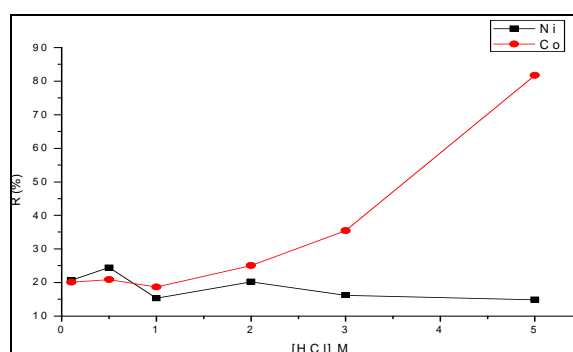


Figure 23. Influence de la concentration de HCl sur l'extraction du cobalt et du nickel. $[\text{Ni(II)}]_0 = 100\text{ppm}$, $[\text{Co(II)}]_0 = 100\text{ppm}$, $[\text{TOA}] = 0.1\text{M}$ /kérosène.

Nous remarquons que le rendement d'extraction du cobalt (II) est meilleur par rapport à celui du nickel(II). Le milieu chlorhydrique montre de nettes dispositions à la séparation Nickel-Cobalt, nous pouvons donc dire que la TOA a plus d'affinité pour le cobalt.

II.5.2. Facteur de séparation

Le facteur de séparation (β) est un paramètre très important pour définir la sélectivité de l'extraction des métaux [27, 28].

Dans le cas du nickel et du cobalt, le facteur est défini comme étant :

$$\beta = D_{\text{Co}} / D_{\text{Ni}}$$

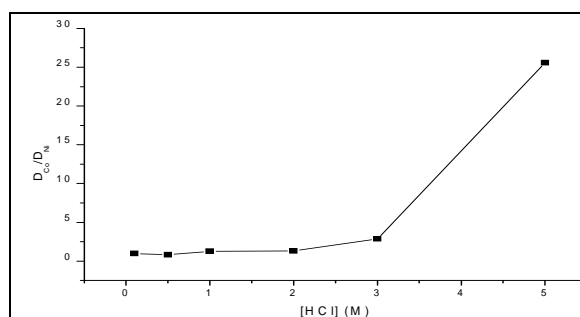


Figure 24. Variation du facteur de séparation en fonction de la concentration de l'acide chlorhydrique.

Nous remarquons sur la figure 24 que pour les fortes acidités le facteur β croît considérablement ce qui permet de dire que la séparation est meilleure dans ce domaine.

III. TRANSPORT DU COBALT (II) ET DU NICKEL(II) PAR UNE MEMBRANE LIQUIDE. RESULTATS

Nous avons appliqué le procédé de purification-récupération [29,30] aux systèmes suivants:

- Ni (II), HCl / TOA / HCl
- Co (II), HCl / TOA / HCl

Nous avons maintenu constant la composition de la phase d'alimentation:

- $[Ni(II)]_0 = 100$ ppm et de l'acide chlorhydrique à une concentration de 0.5M
- $[Co(II)]_0 = 100$ ppm et de l'acide chlorhydrique à une concentration de 0.5M

La membrane est constituée de :

- $[TOA] = 0,1M$ /kérosène

Les paramètres examinés sont ceux liés à la phase de réextraction, à savoir :

- la concentration de la phase aqueuse de réextraction,
- le temps de transport.

III.1. Transport du Nickel(II) par la tri-n-octylamine (TOA)

Nous avons réalisé le transport du nickel (II) à travers une membrane liquide constituée de l'extractant TOA à une concentration de 0.1M dissout dans le kérosène [31]. La phase aqueuse d'alimentation est constituée du nickel (II) à 100 ppm en milieu chlorhydrique à 0.5M en HCl. La phase aqueuse de réextraction est constituée d'acide chlorhydrique à une concentration de 3M.

La figure 25 montre la variation de la quantité du nickel (II) dans les différentes phases en fonction du temps.

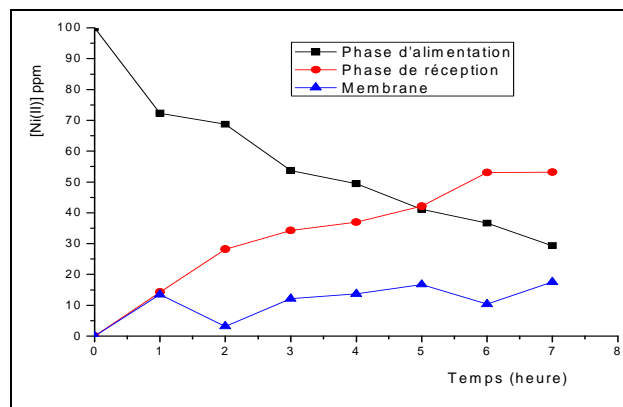


Figure 25. Variation de la quantité du nickel (II) en fonction du temps

- Phase d'alimentation : $[Ni(II)]_0 = 100$ ppm, $[HCl] = 0.5M$.
- Membrane : $[TOA] = 0.1M$ / kérosène.
- Phase de réception : $[HCl] = 3M$.

La quantité du nickel (II) dans la phase réceptrice augmente au cours du temps. Nous obtenons une quantité réextraite de l'ordre de 53.17 ppm soit un rendement de 53.17% pour un temps de 7 heures. Nous avons bien un transfert de matière entre ces deux compartiments.

III.2. Transport du Cobalt(II) par la tri-n-octylamine (TOA)

Nous avons étudié le transport du cobalt (II) à travers une membrane liquide constituée du transporteur TOA dissout dans le kérosène. La variation de la quantité du cobalt (II) dans la phase d'alimentation et dans la phase de réception a été déterminée en fonction du temps. Les résultats obtenus sont portés sur la figure 26.

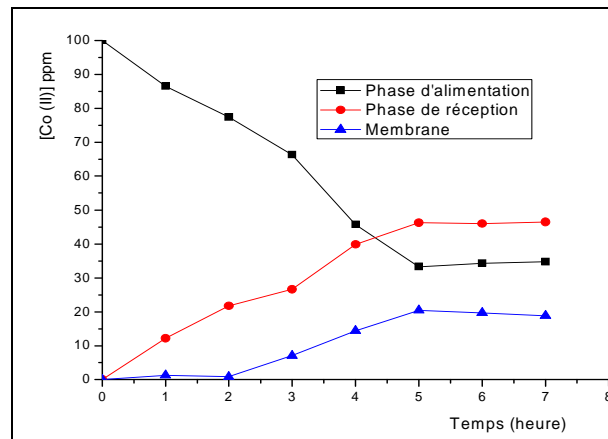


Figure 26. Variation de la quantité du cobalt (II) en fonction du temps

- Phase d'alimentation: $[Co(II)]_0 = 100\text{ppm}$, $[HCl] = 0.5M$.
- Membrane: $[TOA] = 0.1M$ / kérosène.
- Phase de réception: $[HCl] = 3M$.

La quantité de cobalt transférée dans la phase de réextraction augmente jusqu'à atteindre une concentration de 46.42 ppm soit un rendement de 46.42% pour un temps de sept heures.

Nous remarquons que les comportements des deux compartiments sont symétriques, nous avons bien un transfert à travers la membrane.

IV. APPLICATION DU PROCEDE MEMBRANAIRE A UNE SOLUTION REELLE

Afin de caractériser les rejets du laboratoire de l'Office National de l'Assainissement (ONA), nous avons utilisé la spectrométrie d'absorption atomique. Dans le tableau IV-1, est regroupée la teneur des ions métalliques contenus dans les rejets recueillis.

Eléments	Co	Ni	Cu	Fe
Quantité (ppm)	12.3	6.42	7.49	9.21

Tableau IV.1: Les résultats d'analyse des métaux contenus dans les rejets recueillis

IV.1. Transport du Nickel (II) par la tri-n-octylamine (TOA)

Composition des différentes phases :

- La phase d'alimentation est composée des ions Ni (II) existants dans la solution réelle à 6.42 ppm dans l'acide chlorhydrique à une concentration de 0.5M.
- La phase organique est constituée de tri-n-octylamine (TOA) 0.1M / kérosène.
- La phase de réception est constituée de l'acide chlorhydrique 3M.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 27.

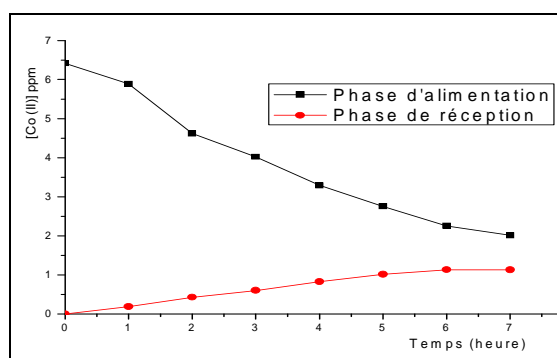


Figure 27. Variation de la quantité du nickel (II) en fonction du temps

- Phase d'alimentation : $[\text{Ni (II)}]_0 = 6.42 \text{ ppm}$, $[\text{HCl}] = 0.5\text{M}$.
- Membrane : $[\text{TOA}] = 0.1\text{M}$ / kérosène.
- Phase de réception : $[\text{HCl}] = 3\text{M}$.

La quantité du Ni (II) dans le compartiment de réextraction augmente au cours du temps. Nous obtenons une quantité réextraite de l'ordre de 1.132 ppm pour un temps de 6 heures soit un rendement de réextraction de Nickel de 17.63% et une bonne extraction

IV.2. Transport du Cobalt (II) par la tri-n-octylamine (TOA)

Composition des différentes phases :

- La phase d'alimentation est composée des ions Co (II) existants dans la solution réelle à 12.3 ppm dans l'acide chlorhydrique à une concentration de 0.5M.
 - La phase organique est constituée de tri-n-octylamine (TOA) 0.1M / kérosène
 - La phase de réception est constituée de l'acide chlorhydrique 3M.
- Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 28.

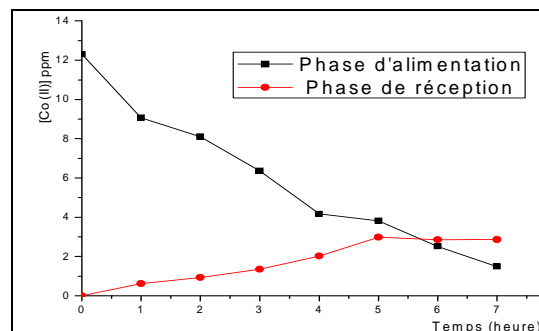


Figure 28. Variation de la quantité du nickel (II) en fonction du temps

- Phase d'alimentation : $[\text{Ni (II)}]_0 = 12.3\text{ppm}$, $[\text{HCl}] = 0.5\text{M}$.
- Membrane : $[\text{TOA}] = 0.1\text{M}$ / kérosène.
- Phase de réception : $[\text{HCl}] = 3\text{M}$.

Nous observons que la quantité du Cobalt (II) dans la phase de réextraction est importante, elle augmente au cours du temps.

Pour un temps de 6 heures, nous obtenons une quantité de Co(II) de 2.979 ppm soit un rendement de réextraction du cobalt de 24.22% avec une extraction importante.

V. CONCLUSION

L'objectif de ce travail est de mettre au point un procédé de récupération et de séparation du système Cobalt (II)-Nickel (II) à partir des solutions chlorhydriques. Il a été atteint grâce d'une part, à l'application de l'extraction par solvant et d'autre part, à l'application d'un procédé utilisant l'association extraction-réextraction où les deux compartiments sont couplés par une membrane liquide constituée d'un extractant et d'un diluant.

Dans la première partie, en milieu acide chlorhydrique, nous avons effectué l'étude de l'extraction liquide-liquide du Nickel (II) ainsi que celle du Cobalt (II).

L'extraction du Nickel (II) et du Cobalt (II) par la tri-n-octylamine (TOA) dissout dans le kérosène a montré qu'en milieu chlorhydrique, les rendements d'extraction sont de l'ordre de 95.53% à 5 M en HCl pour le nickel et de 80.78 % à 5M en acide chlorhydrique pour le cobalt.

Lors de l'extraction par l'acide di (2-ethylhexyl) phosphorique (HDEHP), nous avons obtenu des rendements de l'ordre de 58 % de Ni (II) et de Co (II) 88.16 % pour les pH 6.62 et 5.05 respectivement.

Nous avons effectué l'extraction du Ni(II) et du Co (II) par le tri-n-butyl phosphate (TBP). Les rendements sont intéressants, de l'ordre de 88.5 % à 0.5M en HCl pour le Nickel et de 85.37% à 0.5M en HCl pour le Cobalt.

Nous avons ensuite examiné l'extraction par synergisme qui a été réalisée avec le mélange HDEHP-TBP dissout dans le kérosène. Les rendements sont importants de l'ordre de 99% pour Ni (II) et 73.55% pour Co (II) respectivement pour un rapport HDEHP/TBP égal à 4 et 1. Une exaltation des rendements d'extraction a été observée pour le Nickel.

Et enfin, nous nous sommes proposés au cours de ce travail d'étudier la possibilité de la séparation du Cobalt (II)-Nickel (II) par la tri-n-octylamine à 0.1M dans le kérosène se fait à une concentration de 0.1M en HCl avec un facteur de séparation égal à 25.57.

Dans la seconde partie, nous avons appliqué le procédé purification-concentration aux systèmes d'extraction du nickel(II) et du cobalt(II). L'étude des variables chimiques a permis de déterminer les paramètres donnant des rendements d'extraction et de réextraction optimum.

Le comportement symétrique des deux compartiments a montré que le couplage permet de réaliser un transport, un contre-transport et un couplage positif.

Le procédé membranaire a été appliqué pour le transport du nickel et du cobalt à partir d'une solution réelle, des rendements obtenus sont satisfaisants tant au niveau de l'extraction que de la réextraction.

Les résultats obtenus ouvrent des perspectives intéressantes quant à l'utilisation des membranes liquides grâce à l'association purification-concentration dans le traitement des solutions de métaux lourds très diluées. Cette opération unitaire est attractive pour des raisons économiques et technologiques, elle permet également une protection efficace de l'environnement.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] C. Gomez-Lahoz, F. Garcia-Herruzo, J. M. Rodriguez-Maroto and J. J. Rodriguez. *Water Research*, 27 (6) (1993) 985-992.
- [2] A. Netzer and D. E. Hughes. *Water Research*, 18 (8) (1984) 927-933.
- [3] J. Riera-Utrilla and M. A. Ferro-Garcia. *Carbon*, 25 (5) (1987) 645-652.
- [4] J. S. Kim and M. A. Kaene, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77 (6) (2002) 633-640.
- [5] M. Kara, H. Yuzer, E. Sabah and M. S. Celik, *Water Research* 37 (1) (2003) 633-640.
- [6] A. Zvezdov and K. Ishigure. *Desalination*, 154 (2) (2003) 153-160.
- [7] F. D. Mendes and A. H. Martins. *Int. J. Min. Process.*, 74 (1-4) (2004), 359-371.
- [8] M. Hunsoma, K. Pruksathorna, S. Damronglerda, H. Vergnesb, P. Duverneuilb. *Water Research*. 39 (2005) 610–616.
- [9] A. Dabrowski and coll.; *Chemosphere*, 56 (2004) 91–106.
- [10] J. P. Brun, *Procédés de séparation par membrane*, Edition. Masson (1989).
- [11] J. E. Silva, A. P. Paiva, D. Soares, A. Labrincha, F. Castro. *Journal of Hazardous Materials B120* (2005) 113–118.
- [12] P. M. Cole, *Hydrometallurgy* 64 (2002) 69–77.
- [13] M.T. Draa, T. Belaid and coll. *Separation and Purification Technology* 40 (2004) 77–86.
- [14] J. Rydberg and coll. *Principles and Practices of Solvent Extraction*, M. Deckker, Inc. (1992) 4.
- [15] R. Madhavan, *Liquid-Liquid Extraction–An Overview*. *Chem. Eng. World* (2000) 35,7.
- [16] M. Bartlett, M. R. Bird, J. A. Howell. *Journal of Membrane Science*, 105 (1995) 147–157.
- [17] L.K. Wang, Y. T. Hung and N. K. Shamas. *Physicochemical Treatment Processes*. The Humana Press, Totowa, NJ, USA (2005).
- [18] L. K. Wang and S. Kopkp. *Technical Report PB97-139547*, U.S. Department of Commerce, National Technical Information Service, Springfield, VA, (1997).
- [19] G. M. Ritcey, and A. W. Ashbrook. *Solvent Extraction. Principles and applications to Process Metallurgy, Part. I*, Elsevier edit. (1984).
- [20] Y. Marcus, A. S. Kertes. *Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*, Wiley Interscience, (1969).
- [21] G. M. Ritcey, and A. W. Ashbrook. *Solvent Extraction, Principles and applications to Process Metallurgy, Part II*, Elsevier Edit. (1979).
- [22] M. Pinta. *Spectrométrie d'absorption atomique*, Tome2, Ed Masson (1971).
- [23] G. Charlot, *Analyse absorption atomique des éléments minéraux*, Ed Masson (1978).
- [24] A. Boudaa, F. Sadi. *J.S.P, Faculté de chimie, USTHB*, 25-26 avril (2011).
- [25] A. Boudaa, F. Sadi. *5ème Journée sur le traitement et la réutilisation des eaux*, Blida, 15 juin (2011).
- [26] F. Sadi and A. Boudaa. *CMTDE*, 18-22 décembre (2011) Hammamet -Tunis
- [27] E. K. Alamdari, D. Moradkhani, D. Darvishi, M. Askeri, D. Behnian. *Minerals Engineering* 17 (2004) 89-92.
- [28] H. Bouchabou : thèse de magister, USTHB, décembre (2006).Alger
- [29] L. Sadoun : thèse de magister, USTHB, juin (2004).Alger
- [30] M. Graiche : thèse de magister, USTHB, janvier (2011).Alger
- [31] F. Sadi, M. Graiche, A. Boudaa and H. Bouchabou. *Procedia Engineering* 00(2011) Proof.

LISTE DES TABLEAUX

		Page
Tableau I-1	Normes françaises pour la qualité de l'eau potable, (Décret N° 89-3 du 3 janvier 1989).....	5
Tableau I-2	Principaux minerais du Nickel.....	6
Tableau I-3	Principales utilisations du nickel.....	7
Tableau I-4	Effets du Nickel sur la santé humaine et sur l'environnement.....	8
Tableau I-5	Principaux minerais du Cobalt.....	9
Tableau I-6	Effets du Cobalt sur la santé humaine et sur l'environnement.....	11
Tableau II-1	Principaux extractants solvatants.....	18
Tableau II-2	Principaux extractants cationiques.....	20
Tableau II-3	Principaux extractants anioniques.....	21
Tableau II-4	Principaux extractants chélatants.....	22
Tableau II-5	Procédés à membranes.....	29
Tableau III-1	Conditions standard d'analyse en spectrométrie d'absorption atomique.....	42
Tableau III-2	Dosage des solutions étalons du Cobalt (II) par SAA.....	43
Tableau III-3	Dosage des solutions étalons du Nickel (II) par SAA.....	44
Tableau V-1	Les résultats d'analyse par SAA des métaux contenus dans les rejets recueillis.....	77

LISTES DES FIGURES

Figure I-1	Spéciation des ions métalliques dans le milieu naturel.....	4
Figure II-1	Principe de l'extraction liquide-liquide d'un métal.....	12
Figure II-2	Membrane sélective.....	28
Figure II-3	Membrane liquide épaisse.....	31
Figure II-4	Mise en œuvre de la technique de la membrane liquide à émulsion.....	32
Figure II-5	Membrane liquide supportée.....	32
Figure II-6	Transport simple.....	34
Figure II-7	Transport facilité.....	34
Figure II-8	Transport facilité.....	35
Figure II-9	Contre-transport.....	36
Figure III-1	Schéma expérimental.....	39
	a- Représentation schématique du transport membranaire...	39
	b- Schéma de la cellule extraction-réextraction.....	39
Figure III-2	Schéma de principe de fonctionnement de la SAAF.....	41
Figure III-3	Droite d'étalonnage du Cobalt (II) par spectrométrie d'absorption atomique.....	44
Figure III-4	Droite d'étalonnage du Nickel (II) par spectrométrie d'absorption atomique.....	45
Figure IV-1	Influence de la concentration de HCl sur le rendement d'extraction du nickel (II), [Ni(II)] ₀ = 100ppm, [TOA]= 0.1M /kérosène.....	48
Figure IV-2	Variation du rendement d'extraction du Ni(II) en fonction du pH, [Ni ²⁺] ₀ = 100ppm, [Cl ⁻]= 0.5 M, [TOA]= 0.1M /kérosène.....	48
Figure IV-3	Variation du log D en fonction de log [TOA] _T , [Co (II)] ₀ = 100ppm, [Cl ⁻] = 0.5 M, pH=5.6.....	49

Figure IV-4	Influence de la concentration de HCl sur le rendement d'extraction du nickel (II), $[\text{Ni (II)}]_0 = 100\text{ppm}$, $[\text{HDEHP}] = 0.01\text{M}$ /kérosène.....	50
Figure IV-5	Variation du rendement d'extraction du Ni(II) en fonction du pH, $[\text{Ni}^{2+}]_0 = 100\text{ppm}$, $[\text{Cl}^-] = 3\text{M}$, $[\text{HDEHP}] = 10^{-2}\text{M}$ / kérosène.....	51
Figure IV-6	Variation de log D en fonction de log $[\text{HDEHP}]_T$, $[\text{Ni (II)}]_0 = 100\text{ppm}$, $[\text{Cl}^-] = 3\text{ M}$, pH= 6.62.....	52
Figure IV-7	Influence de la concentration de HCl sur le rendement d'extraction du nickel (II), $[\text{Ni(II)}]_0 = 100\text{ppm}$, $[\text{TBP}] = 0.1\text{M}$ /kérosène.....	53
Figure IV-8	Variation du rendement d'extraction du Nickel (II) en fonction du pH, $[\text{Ni(II)}] = 100\text{ppm}$, $[\text{Cl}^-] = 0.5\text{M}$, $[\text{TBP}] = 0.1\text{M}$ / kérosène.....	54
Figure IV-9	Variation de log D en fonction de log $[\text{TBP}]_T$, $[\text{Ni (II)}]_0 = 100\text{ppm}$, $[\text{Cl}^-] = 0.5\text{ M}$, pH= 5.21.....	54
Figure IV-10	Variation du rendement d'extraction du Nickel (II) en fonction du rapport HDEHP/ TBP, $[\text{HCl}] = 0.5\text{ M}$, $[\text{Ni (II)}]_0 = 100\text{ppm}$	55
Figure IV-11	Variation du rendement d'extraction du nickel (II) en fonction de la concentration de HCl, $[\text{Ni (II)}]_0 = 100\text{ppm}$, $[\text{HDEHP}] / [\text{TBP}] = 4$	56
Figure IV-12	Influence de la concentration de HCl sur le rendement d'extraction du cobalt (II), $[\text{Co}^{2+}]_0 = 100\text{ppm}$, $[\text{TOA}] = 0.1\text{M}$ /kérosène.....	58
Figure IV-13	Variation du rendement d'extraction en fonction du pH, $[\text{Co}^{2+}]_0 = 100\text{ppm}$, $[\text{Cl}^-] = 0.5\text{M}$, $[\text{TOA}] = 0.1\text{M}$ / kerosene.....	59
Figure IV-14	Variation du log D en fonction de log $[\text{TOA}]_T$ $[\text{Co (II)}]_0 = 100\text{ppm}$, $[\text{Cl}^-] = 0.5\text{ M}$, pH=5.6.....	60

Figure IV-15	Influence de la concentration de HCl sur le rendement d'extraction du cobalt (II), $[Co(II)]_0 = 100\text{ppm}$, $[HDEHP] = 0.1\text{M}$ / kérosène.....	61
Figure IV-16	Variation du rendement d'extraction en fonction du pH, $[Co^{2+}]_0 = 100\text{ppm}$, $[Cl^-] = 1\text{M}$, $[HDEHP] = 0.1\text{M}$ / kerosene.....	62
Figure IV-17	Variation de $\log D$ en fonction de $\log [HDEHP]_T$, $[Co^{2+}]_0 = 100\text{ppm}$, $[Cl^-] = 1\text{M}$, $\text{pH} = 5.05$	63
Figure IV-18	Variation du rendement d'extraction du Cobalt (II) en fonction de $[HCl]$, $[Co^{2+}] = 100\text{ppm}$, $[TBP] = 0.1\text{M}$ / kérosène.....	64
Figure IV-19	Variation du rendement d'extraction de Co (II) en fonction du pH, $[Co^{2+}]_0 = 100\text{ppm}$, $[Cl^-] = 0.5\text{M}$, $[TBP] = 0.1\text{M}$ / kérosène.....	65
Figure IV-20	Variation de $\log D$ en fonction de $\log [TBP]_T$, $[Co^{2+}]_0 = 100\text{ppm}$, $[Cl^-] = 0.5\text{M}$, $\text{pH} = 5$	65
Figure IV-21	Variation du rendement d'extraction du Cobalt (II) en fonction du rapport HDEHP/ TBP, $[HCl] = 0.5\text{M}$, $[Co(II)]_0 = 100\text{ppm}$	66
Figure IV-22	Variation du rendement d'extraction du cobalt (II) en fonction de la concentration de HCl, $[Co(II)]_0 = 100\text{ppm}$, $[HDEHP] / [TBP] = 1$	67
Figure IV-23	Influence de la concentration de HCl sur l'extraction du cobalt et du nickel, $[Ni(II)]_0 = 100\text{ppm}$, $[Co(II)]_0 = 100\text{ppm}$, $[TOA] = 0.1\text{M}$ / kérosène.....	68
Figure IV-24	Variation du facteur de séparation en fonction de la concentration de l'acide chlorhydrique.....	69
Figure V-1	Variation de la quantité du nickel (II) en fonction du temps - Phase d'alimentation : $[Ni(II)]_0 = 100\text{ppm}$, $[HCl] = 0.5\text{M}$. - Membrane : $[TOA] = 0.1\text{M}$ / kérosène. - Phase de réception : $[HCl] = 3\text{M}$.	72

Figure V-2	Représentation schématique des mécanismes de transport du Ni (II).....	73 74
Figure V-3	Variation de la quantité du cobalt (II) en fonction du temps - Phase d'alimentation: $[\text{Co (II)}]_0 = 100\text{ppm}$, $[\text{HCl}] = 0.5\text{M}$. - Membrane : $[\text{TOA}] = 0.1\text{M}$ / kérosène. - Phase de réception : $[\text{HCl}] = 3\text{M}$.	75
Figure V-4	Représentation schématique des mécanismes de transport du Co (II).....	78
Figure V-5	Variation de la quantité du nickel (II) en fonction du temps - Phase d'alimentation: $[\text{Ni (II)}]_0 = 6.42\text{ ppm}$, $[\text{HCl}] = 0.5\text{M}$ - Membrane: $[\text{TOA}] = 0.1\text{M}$ / kérosène. - Phase de réception: $[\text{HCl}] = 3\text{M}$.	
Figure V-6	Variation de la quantité du Cobalt(II) en fonction du temps - Phase d'alimentation: $[\text{Co(II)}]_0 = 12.3\text{ppm}$, $[\text{HCl}] = 0.5\text{M}$. - Membrane: $[\text{TOA}] = 0.1\text{M}$ / kérosène. - Phase de réception: $[\text{HCl}] = 3\text{M}$.	79