

Séparation de l'argent et du cuivre par extraction liquide-liquide : étude thermodynamique et calcul de procédé

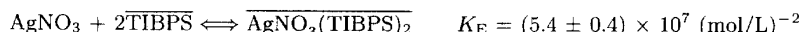
Khalid Ennassef¹, Dominique Pareau^{2*}, Mohammed Zaher Benabdallah¹, Gérard Durand^{2*}

¹ Département de chimie, Faculté des sciences, Beni M'hamed BP 4010,
Université Moulay Ismaïl, Meknès, Maroc ;

² Laboratoire de chimie nucléaire et industrielle,
École centrale Paris, 92295 Châtenay-Malabry Cedex, France

(reçu le 22 décembre 1994, accepté le 24 juillet 1995)

Summary – Liquid-liquid separation of silver and copper: thermodynamic study and computation of process. A silver and copper separation by liquid-liquid extraction with triisobutylphosphinesulfide (TIBPS) was studied in order to determine the following extraction reaction and calculate the equilibrium constant K_E .



The stripping of silver from the organic phase was examined with different reagents (NH_3 , HNO_3 , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ and $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$). A systematic study of silver stripping with acidified thiourea (Tu) led to the determination of AgTu complex stoichiometry (1:1 in the aqueous stripping phase) and to the estimation of the formation constant $K(\text{AgTu}^+) = (6.4 \pm 0.8) \times 10^6 \text{ (mol/L)}^{-1}$. Using these results, we have proposed and calculated a continuous process flow-sheet allowing a very efficient separation of the two metals (99.99% purity).

liquid-liquid extraction / silver(I) / copper(II) / separation / chemical engineering

Introduction

Au cours des dernières années l'utilisation des métaux précieux a connu un développement considérable dans divers secteurs industriels. Compte tenu de leur valeur économique tous les rejets, solides ou liquides, immédiats (effluents liquides issus du procédé de fabrication) ou futurs (appareils usagés) sont traités pour en récupérer les métaux eux-mêmes.

Ce travail est consacré à l'étude de la récupération de l'argent déposé en surface de fils de cuivre argenté utilisés dans l'industrie aéronautique. Les déchets traités sont issus de rebuts de fabrication ou de matériaux usagés.

La mise en œuvre d'un procédé de récupération sélective de l'argent présent à l'état de traces (environ 1% en masse) dans de tels déchets nécessite de mettre en œuvre, après l'étape de lixiviation initiale, une méthode de séparation très sélective.

L'une des techniques de séparation qui nous est apparue comme la plus adaptée à résoudre ce problème, dans l'optique d'un éventuel développement industriel du procédé, est l'extraction liquide-liquide. Cette technique a connu un développement industriel considérable à partir des années soixante. Actuellement plus de 400 unités industrielles existent dans le monde dans différents domaines, principalement hydrométallurgiques et de l'industrie nucléaire. Compte tenu de ses possibilités, l'extraction liquide-liquide est également de plus en plus

utilisée dans le domaine de l'environnement, pour le traitement et la valorisation des rejets industriels.

Dans l'optique d'un développement industriel futur du procédé, la séparation de l'argent et du cuivre n'est pas le seul élément à prendre en compte. On a recherché en effet un système chimique compatible avec les conditions de la lixiviation et pour lequel l'opération de récupération d'argent par extraction liquide-liquide est rentable. Pour cela plusieurs éléments se sont imposés :

a) un milieu d'extraction nitrique : il résulte d'une dissolution chimique complète et rapide des fils de cuivre argenté,

b) un extractant industriel très sélectif : il permettra de minimiser le nombre d'étages d'extraction et de lavage pour un procédé en continu et sera économiquement accessible,

c) un diluant organique de qualité technique : peu cher et peu nocif il est de la classe des produits industriels déjà utilisés par cette technique,

d) un désextractant efficace : il permettra de minimiser le nombre d'étages de dés extraction pour un procédé en continu.

L'étude bibliographique montre que si de nombreux extractants ont été employés pour la récupération de l'argent, deux catégories principales de molécules fonctionnelles semblent adaptées à l'extraction d'Ag(I). Dans la première catégorie constituée d'extractants à

* Correspondance et tirés à part

caractère basique, se situent les amines (primaire, secondaire et tertiaire) qui, sous leur forme protonée, sont capables d'extraire les complexes anioniques des cations d'un milieu de pH acide ou neutre par échange d'ions. Les sels d'ammonium quaternaire qui permettent d'extraire les anions à tout pH présentent malheureusement une sélectivité assez réduite vis-à-vis des anions [1-4]. La seconde catégorie d'extractants est constituée de molécules qui possèdent dans leur structure des atomes donneurs, en particulier le phosphore et/ou le soufre. Ces composés qui se comportent comme des bases de Lewis faibles forment, d'après le principe de RG Pearson [5], des complexes très stables avec des acides de Lewis faibles tels que Pd(II), Pt(II), Ag(I), Cd(II) et Hg(II). Ceci permet d'obtenir une séparation sélective de ces métaux, d'autres métaux comme Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) etc. L'efficacité de ces extractants a été mise en évidence par plusieurs travaux de recherches dont ceux de Cattrall *et al* [6] sur la séparation Ag(I), Au(III), Cu(II) et Hg(II) d'un milieu acide nitrique par le sulfure de tributylphosphine (TBPS). Le TBPS a été aussi utilisé pour l'extraction de quatorze métaux d'un milieu acide chlorhydrique [7]. Le disulfure de bis[bis(2-éthylhexyloxy)-thiophosphoryl] (BTPDS) extrait Ag(I) et Hg(II) en milieu acide chlorhydrique par l'insertion du métal entre les deux atomes de soufre [8]. La séparation Ag(I), Cu(II), Pb(II) et Fe(II) a également été l'objet d'une étude réalisée par Paiva *et al* [9]. Ils ont montré que les thioéthers à chaîne ouverte permettent l'extraction sélective de Ag(I) d'un milieu sulfurique et chlorhydrique.

Récemment la Société Cyanamid a commercialisé le Cyanex 471X, connu pour sa grande stabilité chimique en présence d'eau [10]. Sa principale composante active est le sulfure de tri-isobutylphosphine (TIBPS). Il est employé en hydrométallurgie, en particulier pour la récupération de l'argent d'une solution chlorhydrique acide contenant en outre Cu(II), Pd(II) et Zn(II) [11]. Il a également été utilisé pour la récupération de Pd(II) à partir d'un mélange de chlorure et de thiocyanate [12].

Au vu de ces résultats bibliographiques nous avons examiné les quatre extractants suivants dans le but d'en sélectionner un pour la mise en œuvre de la séparation argent-cuivre :

- Primène JMT : amine primaire (1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-décaméthyl-décylamine).
- TLA : amine tertiaire (trilaurylamine ou tridodécylamine).
- Cyanex 301 : acide dithiophosphinique [acide di(2,4,4-triméthylpentyl)dithiophosphinique]
- Cyanex 471X : sulfure de phosphine (sulfure de tri-isobutylphosphine).

La deuxième partie du travail concerne une étude systématique des facteurs physicochimiques intervenant dans les deux étapes : extraction et dés extraction avec l'extractant choisi. Enfin un calcul de procédé a été effectué.

Partie expérimentale

Produits chimiques

Les acides, les bases et les sels utilisés dans ce travail sont des produits RP pour analyse (Prolabo). Les extractants et

diluants sont fournis par Prolabo, sauf le Cyanex 301 et le Cyanex 471X, délivrés par la Société Cyanamid.

Dosage

Le dosage d'Ag⁺ et de Cu²⁺ a été effectué par spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme air-acétylène (Varian Spectraa 300P).

Mode opératoire

Parmi les quatre extractants utilisés, deux nécessitent une purification préalable. La trilaurylamine (TLA) est purifiée par agitation avec du charbon actif, puis dosée par l'acide perchlorique pour la détermination de sa pureté. Le Cyanex 471X est purifié quant à lui selon la méthode par Rickelton et Robertson [10].

La phase organique est obtenue par dissolution ou par dilution de l'extractant utilisé dans le diluant organique (xylène ou dodécane/octanol).

Par ailleurs, l'analyse des fils de cuivre argenté après leur dissolution dans l'acide nitrique a révélé que la teneur en argent correspond à un pourcentage compris entre 1 et 5% du poids total du fil. Pour s'approcher de la composition de la solution résultant de la dissolution des fils, nous avons utilisé une solution synthétique d'Ag⁺ et de Cu²⁺ de rapport de concentrations [Cu²⁺]/[Ag⁺] voisin de 100.

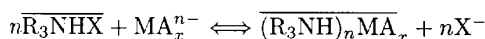
L'extraction d'Ag⁺ est réalisée en mettant en contact un volume V₁ de phase aqueuse avec un volume V₂ de phase organique. L'ensemble est agité à l'aide d'un barreau magnétique pendant 20 à 25 min, temps suffisant pour que l'équilibre soit atteint. Après la séparation des deux phases à l'aide d'une ampoule à décanter, le dosage d'Ag⁺ et de Cu²⁺ est effectué directement dans la phase aqueuse, et après dés extraction pour la phase organique.

Résultats et discussion

Choix de l'extractant

• Primène JMT et TLA

Ces extractants possèdent la propriété d'extraire des complexes métalliques anioniques en milieu acide selon la réaction suivante, dans le cas d'une amine tertiaire :



où les espèces surlignées sont en phase organique.

Etant donné que l'espèce à extraire doit être un anion, on a choisi comme agent complexant fort d'Ag⁺ les ions chlorure (Cl⁻). Ces derniers forment avec l'ion métallique Ag⁺, un complexe très insoluble (AgCl). Toutefois pour des concentrations élevées d'ions chlorure, se forment des complexes supérieurs, solubles (AgCl_x^{1-x}, x ≠ 1). Une optimisation de la concentration en Cl⁻ s'est donc révélée nécessaire. Pour une concentration en Ag⁺ de 50 mg/L, la concentration de Cl⁻ doit être supérieure à 3 mol/L afin de solubiliser tout l'argent. Par ailleurs pour que le milieu d'extraction ne soit pas trop concentré en acide chlorhydrique afin d'éviter une extraction concurrente d'acide, il est préférable d'utiliser un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorure d'ammonium (NH₄Cl). Des essais ont également été menés en milieu nitrique.

Pour quantifier les effets de la nature du milieu aqueux et du solvant organique sur l'extraction d'Ag⁺ et sur la sélectivité par rapport à Cu²⁺, on a effectué

une série d'essais sur une phase aqueuse contenant 50 mg/L d'Ag⁺ et 5 000 mg/L de Cu²⁺.

■ Milieu organique : xylène

En milieu nitrique (fig 1), l'extraction de l'argent par la Primène JMT est nulle à pH acide. Ceci est dû à l'absence dans la phase aqueuse de complexes anioniques de l'argent qui pourraient être échangés avec l'anion du sel d'ammonium formé dans la phase organique. Par contre on obtient 95% d'extraction d'Ag⁺ à pH 7,8. L'amine joue alors le rôle de solvant et extrait AgNO₃. Au delà de ce pH, l'extraction diminue par suite de l'hydrolyse de Ag⁺.

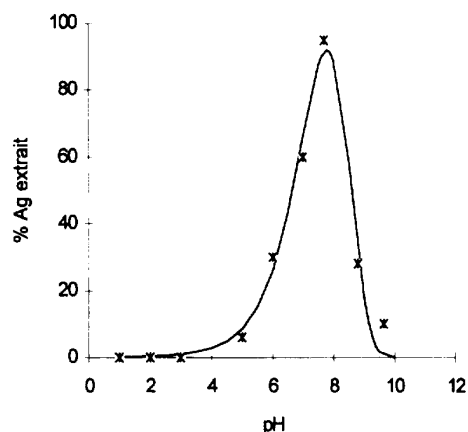


Fig 1. Influence du pH sur l'extraction de Ag⁺ par Primène JMT.

phase aqueuse : [Ag⁺] = 25 mg/L - [NH₄NO₃] = 0,5 mol/L
phase organique : [JMT] = 0,3 mol/L dans le xylène.

En milieu chlorhydrique, l'extraction d'Ag⁺ par la Primène JMT est de 30% à pH 2, tandis que ce pourcentage s'élève à 85% au même pH lorsqu'on utilise l'amine tertiaire TLA. L'extraction d'Ag⁺ paraît donc dépendre de la nature de l'amine utilisée (primaire ou tertiaire). Ceci peut être expliqué par la présence des groupements R dans l'amine tertiaire qui renforcent par effet inducteur la capacité de salification de l'amine et par suite la facilité de l'échange entre Cl⁻ et AgCl_x^{1-x} (x ≠ 1) lors de l'extraction.

■ Milieu organique : dodécane/octanol

Lors des essais d'extraction en milieu dodécane seul, on a constaté la formation d'une troisième phase. Pour remédier à ce problème, un ajout d'octanol dans la phase organique s'est révélé nécessaire. L'octanol joue ainsi le rôle d'un agent modificateur du solvant organique (dodécane) en augmentant la polarité du milieu, de façon à obtenir une solubilisation totale du complexe formé dans la phase organique.

L'étude effectuée dans ce milieu organique (dodécane/octanol) a été limitée à l'extractant TLA, car c'est lui qui a donné les meilleurs résultats. Dans un milieu chlorhydrique (HCl 0,5 mol/L/NH₄Cl 2,5 mol/L), le pourcentage d'extraction d'Ag⁺ est de 35% (au lieu de 85%

obtenu en milieu xylène). Cette différence peut s'expliquer par la polarité de l'octanol. Le mélange dodécane-octanol est certainement plus polaire que le xylène [13], ce qui défavorise l'extraction de l'argent (tableau I).

Tableau I. Influence de l'octanol sur l'extraction de l'argent.

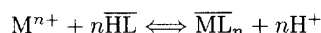
% octanol	10	14	20
% Ext Ag	38	28	15

[Ag⁺] = 25 mg/L - ([HCl] : [NH₄Cl]) (0,5 : 1,25 mol/L).
[TLA] = 0,1 mol/L - Dodécane - Octanol.

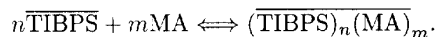
L'extraction du cuivre a été également mesurée dans ces conditions afin d'apprécier la possibilité d'une séparation sélective argent-cuivre. Le facteur de distribution FD, égal à [Ag]/[Cu], vaut 0,76 avec la TLA en milieu xylène et 3,4 en milieu dodécane-octanol. Pour qu'une séparation des deux métaux soit possible, il faut que FD ait une valeur très supérieure à 1 ce qui n'est le cas dans ces conditions, ni avec la Primène JMT ni avec la TLA.

• Cyanex 301 et Cyanex 471X

Le Cyanex 301 est un extractant connu pour son aptitude à échanger son proton contre un ion métallique Mⁿ⁺. Il permet d'extraire à pH acide.



Le Cyanex 471X au contraire extrait des molécules neutres par solvation.



On peut donc utiliser ces extractants en milieu nitrique. A partir d'une solution contenant Ag⁺ (50 mg/L) et Cu²⁺ (5 g/L) en milieu nitrique, on a testé ces deux extractants, dilués dans un mélange dodécane/octanol (95:5 v/v). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II, avec par comparaison ceux relatifs aux deux amines testées.

Le Cyanex 301 n'est pas le bon extractant pour une séparation sélective (FD = 0,025); il extrait à pH 2 aussi bien Ag⁺ que Cu²⁺. En revanche le Cyanex 471X est plus sélectif (FD > 49). On a donc sélectionné cet extractant et étudié systématiquement la séparation argent/cuivre en milieu acide nitrique.

Etude de la séparation de l'argent et du cuivre par TIBPS

Dans un premier temps nous avons étudié l'extraction séparée des deux métaux.

• Argent

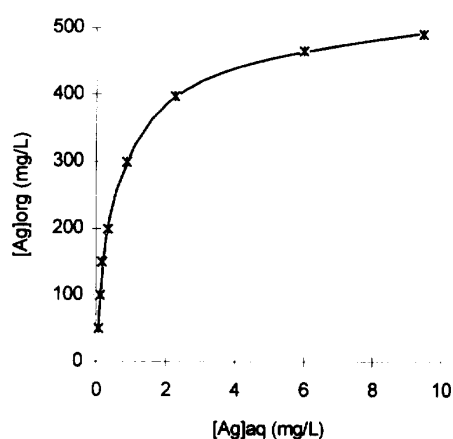
■ Isotherme de partage

La détermination de l'isotherme de partage est réalisée en faisant varier la concentration en argent de la phase aqueuse. L'extraction est effectuée en mettant

Tableau II. Tableau comparatif entre les différents extractants testés pour plusieurs milieux organiques et aqueux.

Extractant (mol/L)	type	milieu	diluant	pH	% Ag ext	[Cu ²⁺]ext (mg/L)	FD = $\frac{[Ag]}{[Cu]}$
Primène JMT (0,3)	anionique	(NH ₄ NO ₃)	xylène	7,8	95	52	0,91
		(HCl/NH ₄ Cl)		acide	30	11	1,36
TLA (0,1)	anionique	(NH ₄ Cl)	xylène	acide	85	56	0,76
			dod/oct		35	5,17	3,4
Cyanex 301 (0,1)	cationique	HNO ₃	dod/oct	2	100	2 000	0,025
Cyanex 471X(510 ⁻³)	solvant	HNO ₃	dod/oct	acide	99	1	49,5

en contact, à 25°C, une phase aqueuse d'acide nitrique 0,25 mol/L à différentes concentrations en Ag⁺ avec une phase organique de composition constante : [TIBPS] = 10⁻² mol/L - (90% dodécane / 10% octanol), (fig 2). L'extraction est quasi-totale. La saturation de la phase organique est atteinte pour environ 500 mg/L (4,6 · 10⁻³ mol/L) d'Ag⁺ dans cette phase. Le rapport [Ag⁺]/[TIBPS] est alors proche de 0,5 suggérant une stœchiométrie 1:2 avec extraction de Ag⁺·(TIBPS)₂.

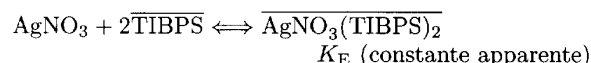
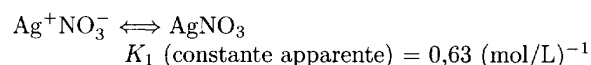
**Fig 2.** Isotherme de partage de l'argent à 25°C avec le TIBPS.

■ Influence des concentrations de TIBPS et de NO₃⁻

Y Abe *et al* [11] ont montré que Ag⁺ est extrait d'un milieu acide chlorhydrique par TIBPS sous la forme AgCl et que l'extraction d'une molécule de AgCl nécessite deux molécules de TIBPS (AgCl(TIBPS)₂). Nous avons réalisé une étude systématique en milieu nitrique pour déterminer la stœchiométrie de l'espèce extraite. Dans un premier temps on a fait varier la concentration de TIBPS entre 1,4 · 10⁻⁴ et 4,3 · 10⁻³ mol/L, en gardant constante la concentration de NO₃⁻ dans la phase aqueuse : [HNO₃] = 0,25 mol/L, [NH₄NO₃] = 0,125 mol/L. Une deuxième série d'essais a été effectuée en faisant varier la concentration de NO₃⁻ entre 1,5 · 10⁻³ et 5 · 10⁻¹ mol/L à concentration constante de TIBPS (5 · 10⁻³ mol/L). Dans les deux

séries d'essais la concentration initiale de l'argent est de 50 mg/L; le diluant est un mélange dodécane-octanol 95/5 (v/v).

En faisant l'hypothèse que Ag⁺ est extrait sous la forme de AgNO₃ et que deux molécules de TIBPS sont nécessaires pour l'extraction d'une molécule AgNO₃, on propose les équilibres suivants, que l'on vérifiera *a posteriori* :



Le coefficient de distribution de l'argent est défini par :

$$D(Ag) = \frac{[Ag]}{[Ag]} = \frac{[AgNO_3(TIBPS)_2]}{[Ag^+] + [AgNO_3]}$$

$$= \frac{K_E K_1 [NO_3^-] [TIBPS]^2}{1 + K_1 [NO_3^-]}$$

avec [Ag] et $\overline{[Ag]}$: concentrations totales respectives de l'argent en phase aqueuse et en phase organique à l'équilibre.

La concentration de NO₃⁻ étant en excès, sa variation liée à la complexation de l'argent et à l'extraction est négligeable.

$$\log D(Ag) = \log K_E K_1 + \log [NO_3^-]_0 - \log (1 + K_1 [NO_3^-]_0) + 2 \log [TIBPS]$$

où [NO₃⁻]₀ est la concentration totale des ions nitrate, $\overline{[TIBPS]}$ est la concentration de l'extractant libre, soit $\overline{[TIBPS]}_0 - 2[Ag]$ où $\overline{[TIBPS]}_0$ est la concentration totale de l'extractant.

Lorsqu'on porte la variation de log D(Ag) en fonction de la variation de log $\overline{[TIBPS]}$, on trouve une droite d'équation log D(Ag) = 7,03 + 2 log $\overline{[TIBPS]}$ (coefficient de corrélation = 0,996), ce qui justifie la stœchiométrie déjà suggérée.

On peut alors calculer la constante d'extraction K_E :

$$K_E = (5,6 \pm 0,6) \cdot 10^7 \text{ (mol/L)}^{-2}$$

La variation de $D(\text{Ag})$ en fonction de la variation de la concentration en nitrate à TIBPS constant a été examinée. Dans l'intervalle des concentrations en nitrate utilisées, on peut négliger en première approximation le terme $K_1[\text{NO}_3^-]$ devant 1.

Il vient :

$$\log D(\text{Ag}) - 2 \log [\text{TIBPS}] = \log [\text{NO}_3^-] + \log K_E K_1$$

La variation de $\log D(\text{Ag}) - 2 \log [\text{TIBPS}]$ en fonction de $\log [\text{NO}_3^-]$ est une droite de pente voisine de 1 (coefficient de corrélation = 0,998). La réaction supposée est donc confirmée.

L'équation de cette droite est :

$$\log D(\text{Ag}) - 2 \log [\text{TIBPS}] = 7,51 + \log [\text{NO}_3^-]$$

On peut estimer une deuxième valeur de K_E :

$$K_E = (5,2 \pm 0,2) \cdot 10^7 \text{ (mol/L)}^{-2}$$

Nous adopterons par la suite la valeur moyenne de ces deux résultats.

$$K_E = (5,4 \pm 0,4) \cdot 10^7 \text{ (mol/L)}^{-2}$$

■ Sélection d'une solution de dés extraction

Après l'étape d'extraction, le métal se trouve dans la phase organique : il faut alors chercher à dés extraire efficacement Ag^+ de la phase organique. Pour cela nous avons testé différents produits (NH_3 , HNO_3 , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) afin de sélectionner ceux qui pourraient être utilisés industriellement. Sur la figure 3 on a présenté les pourcentages de dés extraction d' Ag^+ pour une phase organique de concentration initiale en métal voisine de $4,6 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Tous les agents étudiés dés extraient presque quantitativement l'argent. Seul l'acide nitrique ne permet pas de dés extraire Ag^+ . Cela s'explique par le fait que NO_3^- ne forme pas de complexe stable de Ag^+ et également par le fait que les protons n'interviennent pas dans la réaction d'extraction avec le TIBPS.

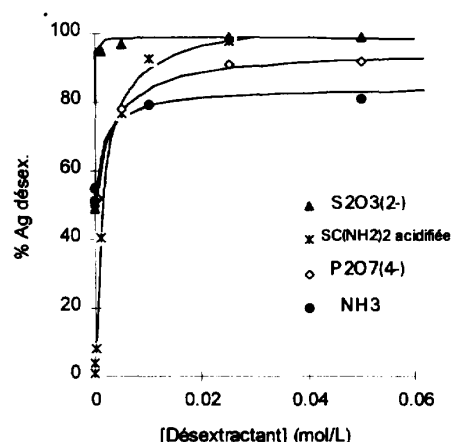
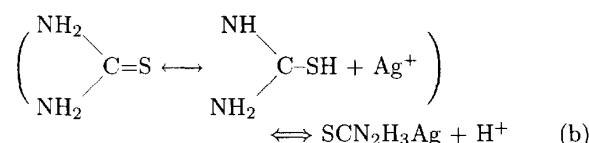


Fig. 3. Efficacité de la dés extraction de l'argent par différents complexants.

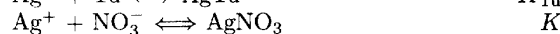
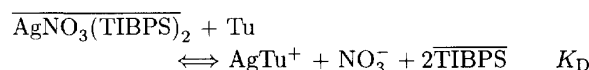
Par ailleurs, avec l'eau seule on dés extrait environ 50% d' $\text{Ag}(\text{I})$ de la même solution organique. Ceci explique le comportement des solutions de dés extraction de thiosulfate, pyrophosphate ou ammoniacque de très faible concentration. Toutefois on observe avec le thio-sulfate et le pyrophosphate la formation d'un précipité noirâtre, dû vraisemblablement à l'oxydation de ces produits en milieu acide. La présence d'acide est liée à la dés extraction de HNO_3 extrait (en faible quantité) par TIBPS [10]. On doit donc utiliser, dans le cas d'une solution organique de concentration de métal voisine de $4,6 \cdot 10^{-4}$ mol/L (50 mg/L), une concentration de thio-sulfate ou de pyrophosphate supérieure à 10^{-3} mol/L.

On s'est particulièrement intéressé à l'étude de la dés extraction d' $\text{Ag}(\text{I})$ par la thiourée (Tu), car ce produit pourrait supplanter les ions cyanure dans la lixiviation des métaux précieux, pour des raisons évidentes de toxicité. En se référant aux travaux de Gaspar *et al* [15], on a utilisé un mélange de thiourée et d'acide nitrique (0,25 mol/L) parce que le complexe $\text{Ag}(\text{Tu})_n^+$ est plus stable en milieu acide et la réaction de dés extraction plus rapide. D'après la bibliographie la complexation de $\text{Ag}(\text{I})$ par la thiourée peut se faire sous deux formes :



On peut supposer qu'en milieu acide c'est le premier équilibre (a) qui est mis en jeu alors qu'en milieu basique il s'agit de l'équilibre (b).

Pour modéliser la dés extraction d' $\text{Ag}(\text{I})$ par la thiourée, on propose les réactions suivantes que l'on vérifiera *a posteriori*.



On peut définir un coefficient de distribution de la dés extraction par :

$$D'(\text{Ag}) = \frac{[\text{Ag}]}{[\overline{\text{Ag}}]} = \frac{[\text{Ag}^+]}{[\overline{\text{Ag}}]} (1 + K_1[\text{NO}_3^-] + K_{\text{Tu}}[\text{Tu}])$$

Etant donné que la concentration initiale de Tu dans la solution de dés extraction est variable entre $5,3 \cdot 10^{-6}$ et $5,5 \cdot 10^{-4}$ mol/L, on suppose que tout l'argent dans cette phase est sous forme AgTu^+ , car la thiourée est un excellent complexant. On a donc :

$$D'(\text{Ag}) = \frac{[\text{Ag}]}{[\overline{\text{Ag}}]} = \frac{K_D[\text{Tu}]}{[\text{TIBPS}]^2[\text{NO}_3^-]}$$

Tableau III. Extraction et désextraction de Ag(I) et Cu(II).

Désextractant (mol/L)	% Ag ⁺ Extrait	% Cu ²⁺ Extrait	% Ag ⁺ Désextr	% Cu ²⁺ Désextr	FD = ([Ag ⁺]/[Cu ²⁺]) _{déssex}
[S ₂ O ₃ ²⁻] = 0,01	98	8 · 10 ⁻⁵	98	100	120
[P ₂ O ₇ ⁴⁻] = 0,1	98	8 · 10 ⁻⁵	92	100	112,5
[NH ₃] = 2	98	8 · 10 ⁻⁵	95	100	116,4
[Tu] _{Ac} = 0,01	98	8 · 10 ⁻⁵	97,5	100	119,4

Les ions nitrate étant également en excès, il vient :

$$\log D'(\text{Ag}) + 2 \log [\overline{\text{TIBPS}}] = \log \frac{K_D}{[\text{NO}_3^-]_0} + \log [\text{Tu}]$$

La variation de $\log D' + 2 \log [\overline{\text{TIBPS}}]$ en fonction de $\log [\text{Tu}]$, où $[\text{Tu}]$ est la concentration de la thiourée libre, est une droite de pente voisine de 1 (coefficient de corrélation = 0,997) et d'équation

$$\log D' + 2 \log [\overline{\text{TIBPS}}] = 0,28 + \log [\text{Tu}].$$

On en déduit la valeur de la constante de désextraction K_D :

$$K_D = (0,19 \pm 0,02) (\text{mol/L})^2$$

Connaissant les valeurs de K_E et K_D , on calcule alors la constante K_{Tu} de formation du complexe AgTu^+ :

$$K_{\text{Tu}} = (6,4 \pm 0,8) \cdot 10^6 (\text{mol/L})^{-1}$$

On peut ainsi vérifier l'approximation selon laquelle tout l'argent en phase aqueuse est sous forme AgTu^+ puisque Ag^+ et AgNO_3 correspondent à moins de 1% de AgTu^+ .

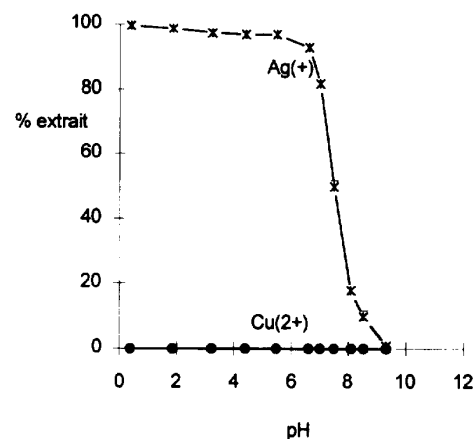
• Cuivre

Quelle que soit la concentration, entre 50 et 10 000 mg/L, et dans un domaine de pH compris entre 0 et 9, l'extraction de Cu^{2+} par une phase organique de composition $[\overline{\text{TIBPS}}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ – 5% octanol – 95% dodécane est très faible. La concentration de Cu^{2+} dans la phase organique est en général inférieure à 0,1 mg/L. Le coefficient de distribution du cuivre est de l'ordre de $8 \cdot 10^{-5}$.

• Mélange d'argent et de cuivre

■ Influence du pH sur la séparation

La solution aqueuse initiale contenait Ag^+ (50 mg/L), Cu^{2+} (5 000 mg/L) et NH_4NO_3 (0,5 mol/L). D'après les résultats représentés sur la figure 4, l'extraction de l'argent chute à partir de pH 6. Le cuivre n'est pas du tout extrait quel que soit le pH étudié, contrairement aux résultats de RW Catrall *et al* [7] qui observent une extraction notable de ce métal à pH 5 par TIBPS.

**Fig 4.** Variation du pourcentage d'extraction de l'argent et du cuivre en fonction du pH (en présence d'ammoniaque).

On peut expliquer la chute de l'extraction d' Ag^+ à partir de pH 6 par la présence de NH_3 en solution (ajoutée pour ajuster le pH). Ce réactif est capable de former avec Ag^+ et aussi Cu^{2+} des complexes inextrac-
tibles par le TIBPS. On travaillera donc à pH acide.

■ Séparation d' Ag^+ et de Cu^{2+}

On a équilibré une solution aqueuse contenant les deux ions métalliques Ag^+ et Cu^{2+} de concentrations respectives 50 et 5 000 mg/L en milieu acide nitrique 0,25 mol/L avec une solution organique de concentration $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ de TIBPS dilué dans un mélange octanol-dodécane (5/95 v/v). La concentration résiduelle de Ag^+ dans la phase aqueuse est inférieure à 1 mg/L. Par contre celle de Cu^{2+} reste pratiquement invariable, le cuivre n'étant pas extrait en quantité notable. La phase organique chargée d'argent et contenant quelques traces de cuivre est désextraite à son tour par différentes solutions aqueuses. Les pourcentages de désextraction d' Ag^+ et de Cu^{2+} ainsi que leur facteur de séparation sont présentés dans le tableau III.

Le facteur de séparation est tout à fait satisfaisant et on peut envisager de proposer un procédé de séparation Ag/Cu en milieu nitrique avec cet extractant.

Calcul théorique du procédé

• Schéma de procédé

Etant donné les facteurs de séparation obtenus on se propose de réaliser un procédé sans étape de lavage

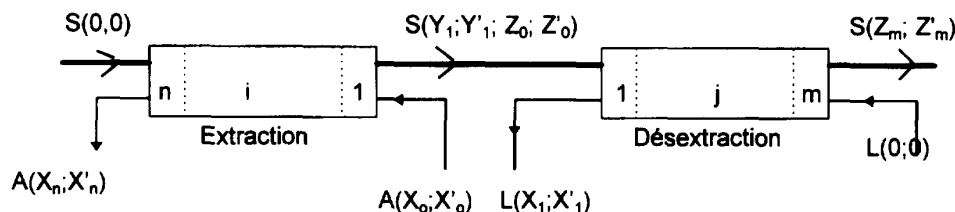


Fig 5. Schéma de procédé.

Avec :

- S : débit de la phase organique (L/h).
- A : débit de la phase aqueuse à l'entrée de l'extraction (L/h).
- L : débit de la phase aqueuse à l'entrée de désextraction (L/h).
- Y, Z (Y', Z') : concentrations de l'argent (respectivement du cuivre) dans les phases organiques d'extraction et de désextraction.
- X₀, X'₀ : concentrations respectives en argent et en cuivre à l'entrée de la phase aqueuse d'extraction.
- X_n, X'_n : concentrations respectives en argent et en cuivre à la sortie de la phase aqueuse d'extraction.
- Y₁, Y'₁ : concentrations respectives en argent et en cuivre à la sortie de la phase organique d'extraction.
- Z_m, Z'_m : concentrations respectives en argent et en cuivre à la sortie de la phase organique de désextraction.
- X₁, X'₁ : concentrations respectives en argent et en cuivre à la sortie de la phase aqueuse de désextraction.

Les données sont les suivantes :

Alimentation :

- X₀ = 50 mg/L (4,63 · 10⁻⁴ mol/L)
- X'₀ = 5 g/L (7,87 · 10⁻² mol/L)
- [NO₃⁻] = 0,375

Phase organique :

- [TIBPS] = 5 · 10⁻³ mol/L = [S]₀
- dodécane + octanol (95 : 5)

Solution de désextraction :

- [HNO₃] = 0,1 mol/L
- [Tu]₀ = 10⁻² mol/L

Les contraintes que nous nous fixons sont les suivantes :

$$X_n < 0,1 \text{ mg/L} \quad \text{et} \quad Z_m < 0,1 \text{ mg/L}$$

• Extraction

■ Argent

L'équation de bilan global est :

$$Y_1 = \frac{A}{S}(X_0 - X_n) \quad (1)$$

L'équation de bilan opératoire pour l'étage i est :

$$Y_{i+1} = Y_1 + \frac{A}{S}(X_i - X_0) \quad (2)$$

L'équation d'équilibre est :

$$X_i = \frac{\alpha T_i}{K_E([S]_0 - 2Y_i)^2} \quad (3)$$

avec $\alpha = 1 + \frac{1}{K_1[\text{NO}_3^-]_0} = 5,233$ car $[\text{NO}_3^-] = [\text{NO}_3^-]_0$, NO₃⁻ étant en grand excès.

Pour déterminer le débit minimum de solvant d'extraction, on calcule le rapport A/S maximum.

$$\left(\frac{A}{S}\right)_{\max} = \frac{Y_{\max}}{X_0 - X_n};$$

Y_{max} correspond à l'équilibre avec une solution aqueuse de concentration X₀.

On trouve grâce à l'équation (3) deux solutions dont une seule est valable, Y_{max} = 2,16 · 10⁻³ mol/L. On en déduit alors (S/A)_{min} = 0,2136 qui conduira à opérer un rapport S/A supérieur à 0,2136.

Le calcul du nombre d'étages d'extraction se fait ensuite comme suit : on calcule Y₁ par l'équation (1), puis X₁ par l'équation (3). L'équation (2) donne ensuite Y₂, puis X₂ est obtenu par (3) et ainsi de suite jusqu'à ce que X_i soit inférieur ou égal à X_m.

■ Cuivre

Le coefficient de distribution du cuivre dépend en principe de la concentration en extractant. On peut poser qu'à l'étage i :

D' = β · [S]_i² avec [S]_i concentration de l'extractant libre à l'étage i.

Expérimentalement on peut déterminer la constante β qui est égale à 4,8 (L²/mol²). Pour l'étage i d'extraction on a :

D' = 4,8 · ([S]₀ - 2Y_i - 2Y'_i)² avec Y_i et Y'_i concentrations de Ag(I) et Cu(II) en phase organique.

Etant donné que l'extraction du cuivre est très faible, on suppose que sa concentration dans la phase aqueuse à la sortie de l'extraction est égale à la concentration de cuivre initiale X'₀ (X'_i = X'₀) et que Y'_i est négligeable devant [S]₀ et Y_i. Il vient donc :

Y'_i = 4,8X'₀ · ([S]₀ - 2Y_i)². Le calcul se fait étage par étage.

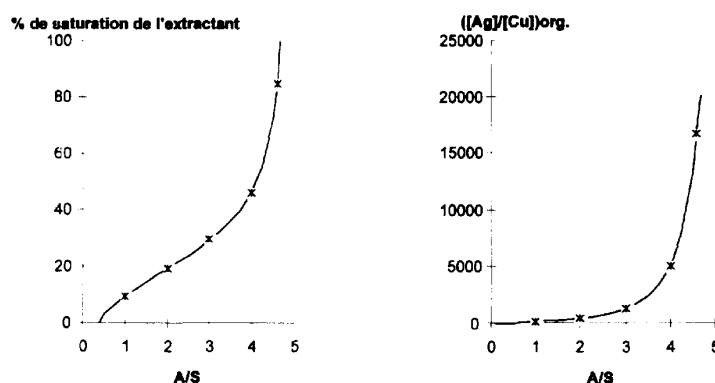
■ Résultats

Un programme de calcul a été écrit pour obtenir les résultats rassemblés dans le tableau IV à différentes valeurs de A/S. On constate que le nombre d'étages reste raisonnable même pour un rapport A/S de 4,6, ce qui permet de concentrer l'argent à l'extraction. Vue la

Tableau IV. Profil des concentrations à l'extraction.

A/S	X ₁ X' ₁	Y ₁ Y' ₁	X ₂ X' ₂	Y ₂ Y' ₂	X ₃ X' ₃	Y ₃ Y' ₃	X ₄ X' ₄	Y ₄ Y' ₄	nombre d'étages
1	0,294 5 000	49,99 0,398	0,0011 5 000	0,293 0,598					2
2	0,985 5 000	99,98 0,237	0,0077 5 000	1,954 0,589					2
3	2,958 5 000	149,89 0,118	0,0365 5 000	8,764 0,562					2
4	11,61 5 000	199,98 0,040	0,2645 5 000	46,436 0,411	0,0041 5 000	1,041 0,595			3
4,6	40,88 5 000	229,98 0,0137	7,976 5 000	188,07 0,0549	0,192 5 000	36,67 0,521	0,0034 5 000	0,866 0,596	4

* X_i, X'_i, Y_i et Y'_i sont exprimées en mg/L.

**Fig 6.** Influence du rapport des débits A/S sur le pourcentage de la saturation de l'extractant et sur le facteur de séparation Ag/Cu à l'extraction.

bonne séparation obtenue pour $A/S > 3 \left(\frac{[Ag]}{[Cu]} > 1\,300 \right)$, il n'est pas nécessaire d'inclure une étape de lavage (fig 6).

En effet si on augmente le nombre d'étages, le cuivre extrait dans le dernier étage d'extraction (étage N^on) est ensuite déséxtrait dans les autres étages au profit de l'argent qui sature l'extractant. Pour 4 étages d'extraction, l'extractant est saturé à 85% par l'argent. On est donc dans un cas favorable à la séparation.

• Déséxtraction

■ Argent

En appelant Z_o la concentration de l'argent dans le solvant à la sortie de l'étape d'extraction (concentration Y₁ du précédent calcul), il vient par le bilan global :

$$X_1 = \frac{S}{L} (Z_o - Z_m) \quad (1)$$

L'équation de bilan opératoire à l'étage j est :

$$X_{j+1} = \frac{S}{L} (Z_j - Z_m) \quad (2)$$

L'équation d'équilibre est :

$$K_D = \frac{X_j [NO_3^-] ([S]_o - 2Z_j)^2}{Z_j ([Tu]_o - X_j)}$$

Pour simplifier cette expression on peut faire les approximations suivantes :

$$[S]_o - 2Z_j \approx [S]_o \quad (\text{valable pour } L/S > 0,25).$$

En effet la déséxtraction peut être supposée quasi-totale dès le premier étage. De plus : $[NO_3^-] = [NO_3^-]_{\text{total}}$. L'équation d'équilibre devient :

$$Z_j = \beta \frac{X_j}{[Tu]_o - X_j} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{[S]_o^2 [NO_3^-]_o}{K_D} = 2,63 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \quad (3)$$

■ Cuivre

Comme on a pu le remarquer, la concentration de Cu²⁺ dans la phase organique à la sortie de l'extraction est très faible, quel que soit le facteur de concentration utilisé (entre 1 et 4,6); elle est au maximum égale à 0,596 mg/L ($5,52 \cdot 10^{-6}$ mol/L) (tableau IV). Par conséquent tout le cuivre présent dans la phase organique est totalement déséxtrait au premier étage. Le solvant organique à la sortie de la déséxtraction ne contient donc pratiquement pas de cuivre.

Tableau V. Profil des concentrations à la dés extraction.

(A/S;S/L)	(1;3)	(2;3)	(3;3)	(4;3)	(4,6;3)	(1;4)	(2;4)	(3;4)	(4;4)	(4,6;4)
X ₁ (mg/L)	151,5	302,9	454,2	605,9	696,9	199,98	399,9	599,5	799,8	919,7
X ₁ '(mg/L)	1,194	0,819	0,354	0,12	0,04	1,59	1,092	0,472	0,16	0,052
X ₂ (mg/L)	0,700	1,67	3,113	5,483	7,802	1,285	3,325	7,055	16,14	32,45
Z ₁ (mg/L)	0,232	0,554	1,031	1,817	2,585	0,323	0,836	1,77	4,06	8,156
Z ₂ (mg/L)	0,0009	0,002	0,004	0,007	0,01	0,0017	0,004	0,009	0,02	0,044
n ₁	2	2	2	3	4	2	2	2	3	4
n ₂	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

n_1 et n_2 sont respectivement le nombre d'étages d'extraction et de dés extraction.

Tableau VI. Influence du choix des rapports des débits A/S et S/L (extraction + dés extraction) sur le facteur de séparation, la pureté des solutions et la concentration d'Ag⁺.

(A/S;S/L)	(1;3)	(2;3)	(3;3)	(4;3)	(4,6;3)	(1;4)	(2;4)	(3;4)	(4;4)	(4,6;4)
FS	1,310 ⁴	3,710 ⁴	1,310 ⁵	5,110 ⁵	1,710 ⁶	1,310 ⁴	3,710 ⁴	1,310 ⁴	510 ⁵	1,810 ⁶
% Pureté(Ag)	99,22	99,73	99,92	99,99	99,99	99,21	99,73	99,92	99,98	99,98
% Pureté(Cu)	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99
[Ag] dans sol dés extr (mg/L)	151	303	454	606	697	200	400	600	800	920

■ Résultats

Le calcul a été fait étage par étage pour l'argent. Les résultats trouvés pour différentes valeurs de $\frac{A}{S}$ et $\frac{S}{L}$ sont regroupés dans le tableau V. On peut obtenir pour des rapports $\frac{A}{S}$ et $\frac{S}{L}$ de l'ordre de 4 un facteur de concentration de l'argent intéressant et une solution de ce métal de l'ordre de 1 g/L.

• Conclusion

L'efficacité de la séparation peut être exprimée par le facteur de séparation global de Ag(I) de Cu(II) (extraction + dés extraction),

$$FS = \frac{([Ag]/[Cu])_{\text{sortie}}}{([Ag]/[Cu])_{\text{entrée}}}$$

et le pourcentage de pureté des deux métaux, respectivement

$$\% \text{ Pureté(Ag)} = \frac{[Ag]}{[Ag] + [Cu]}$$

(dans la phase aqueuse à la sortie de la dés extraction)

$$\% \text{ Pureté(Cu)} = \frac{[Cu]}{[Cu] + [Ag]}$$

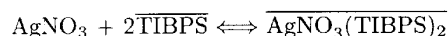
(dans la phase aqueuse à la sortie de l'extraction)

Les résultats rassemblés dans le tableau VI montrent qu'on peut obtenir à la sortie de ce procédé deux phases aqueuses : l'une contenant le cuivre de pureté 99,99%, l'autre contenant l'argent de pureté comprise entre 99,22 et 99,99 selon les facteurs de concentrations (A/S; S/L) et le nombre d'étages d'extraction et de dés extraction utilisés. On obtient au final une solution aqueuse d'argent de concentration suffisante (1 g/L

environ) pour permettre la récupération ultérieure de l'argent métallique par électrolyse.

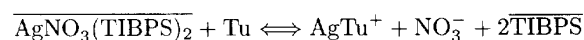
Conclusion

Cette étude de la séparation de traces d'argent en présence de cuivre par TIBPS a permis de montrer que la réaction d'extraction en milieu acide nitrique est :



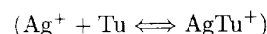
La constante de cet équilibre a été calculée. Elle est égale à $(5,4 \pm 0,4) \cdot 10^7 \text{ (mol/L)}^{-2}$ à température ambiante (25°C).

On a également réalisé une étude de dés extraction de l'argent par la thiourée acidifiée. On a mis en évidence une stoechiométrie (1:1) pour le complexe argent/thiourée. La réaction de dés extraction est la suivante :



La constante d'équilibre est égale à $0,19 \pm 0,02 \text{ (mol/L)}^2$.

On a également estimé la constante de formation de $AgTu^+$:



qui est de $(6,4 \pm 0,8) \cdot 10^6 \text{ (mol/L)}^{-1}$

Grâce aux résultats expérimentaux montrant la possibilité de séparer sélectivement l'argent du cuivre en milieu acide nitrique on a calculé un schéma de procédé permettant d'obtenir les deux métaux à une pureté de l'ordre de 99,99. L'argent est obtenu sous la forme d'une solution de concentration proche de 1 g/L permettant une récupération aisée de ce métal par électrolyse. Il est donc possible d'envisager une application

industrielle future par un procédé couplant l'extraction liquide-liquide et l'électrolyse en vue de valoriser des déchets de fils de cuivre argentés.

Remerciements

Les auteurs remercient la société Cyanamid pour la fourniture des extractants Cyanex.

Références

- 1 Stenström S, *Silver Extraction from Photographic Fixing Solutions*, dans «Solvent Extraction 1990», Elsevier, Amsterdam 1992, pp 943-948
- 2 Shevchuk IA, Trehors EE, *Zhurnal Analiticheskoi Khimii* (1988) 43, 441
- 3 Miller JD, Mooiman MB, *Separation Science and Technology* (1984-85) 19(11 et 12) 895
- 4 Alguacil FJ, Hernandez A, Luis A, *Hydrometallurgy* (1990) 24, 157
- 5 Pearson RG, *J Am Chem Soc* (1963) 85, 3533
- 6 Cattrall RW, Martin AR, Tribyzio S, *J Inorg Nucl Chem* (1978) 40, 687
- 7 Hitchcock RB, Dean JA, Handey TH, *Anal Chem* (1963) 35 N° 2, 254
- 8 Bromberg L, Lewin I, Gottlieb H, Warshawsky A, *Inorg Chim Acta* (1992) 197, 95
- 9 Paiva AP, Lemaire M, *Separation Science and Technology* (1993) 28(13 et 14), 2279
- 10 Rickelton WA, Robertson AJ, SME-AIME Fall Meeting, Denver, Colorado USA. Preprint N° 84-357
- 11 Abe Y, Flett DS, *Solvent Extraction of Silver from Chloride Solutions by Cyanex 471X*, dans «Solvent Extraction 1990», Elsevier, Amsterdam 1992, pp 1127-1132
- 12 Hidalgo A, Masana A, Salvado V, *Talanta* (1991) 38 N° 5, 488
- 13 Taube M, *J Inorg Nucl Chem* (1960) 15, 171
- 14 Kotrly S, Sucha L, *Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry*, Ellis Horwood, Chichester, 1985
- 15 Gaspar V, Mejerovich AS, Meretukov MA, Schmiedl J, *Hydrometallurgy* (1994) 34, 369