

Séparation Ag(I)/Cu(II) par membrane liquide émulsionnée en vue de valoriser des déchets électroniques

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 26 janvier 1995; accepté le 12 décembre 1995)

Résumé — La séparation de traces d'argent en présence d'un excès de cuivre a été étudiée en mettant en œuvre l'extraction par membranes liquides émulsionnées.

La phase organique était constituée du mélange d'un extractant, le Cyanex 471X, avec un surfactant (Span 80 ou ECA 4360) dans le dodécane. La phase désextractrice était une solution de thiourée dans l'acide nitrique ou sulfurique. Différents paramètres, pourcentage de surfactant, vitesse d'émulsification, rapport des volumes de l'émulsion, ont été optimisés de manière à obtenir une émulsion stable et efficace (bonne extraction et dés extraction de l'argent, bonne sélectivité Ag/Cu).

L'addition d'un modificateur a été rendue nécessaire pour dissoudre le complexe Ag-TIBPS dans la phase organique. C'est le D2EHPA qui a donné les meilleurs résultats. Les conditions chimiques et opératoires optimales ont été déterminées. Elles ont permis d'obtenir une très bonne séparation Ag/Cu. A partir d'une solution initiale d'un mélange Ag 50 mg/L, Cu 5g/L, on obtient une solution de dés extraction concentrée en argent (environ 1 g/L) en présence de faibles quantités de cuivre (70 mg/L). La solution de départ ne contient plus que des traces d'argent (2,7 mg/L).

membrane liquide / argent (I) / cuivre (II) / séparation / valorisation

Summary — Ag(I)/Cu(II) separation by liquid surfactant membranes in order to valorize electronic wastes. The composition of the organic phase used here is a mixture in dodecane of Cyanex 471X as carrier with a surfactant (Span 80 or ECA 4360). The stripping phase is a thiourea solution in nitric or sulfuric acid media. Different parameters, surfactant percentage, emulsification speed and volumic ratio of emulsion, have been optimized in order to obtain a stable and efficient emulsion (good extraction and stripping of silver, and good selectivity). Addition of a modifier was necessary to dissolve the Ag-TIBPS complex in the organic phase; D2EHPA gives the best results. The best chemical and operating conditions have been determined. They allow us to obtain an efficient extraction and stripping of silver (94-95%). The concentration factor for silver is about 20. In the resulting solution the Cu/Ag ratio is 0.07 instead of 100 for the initial solution.

noble metal / separation / liquid-liquid extraction / liquid surfactant membrane

Introduction

La microfiltration, l'ultrafiltration, l'osmose inverse, la dialyse et l'électrodialyse sont des techniques de séparation par membrane. Ces membranes sont de nature solide, inertes chimiquement dans le cas de l'ultrafiltration ou pouvant avoir des interactions envers le soluté à séparer dans le cas de l'électrodialyse. Ces techniques membranaires sont encore assez peu développées industriellement à cause de deux facteurs inhibiteurs : un flux de matière faible et une sélectivité médiocre.

C'est en 1968 que NN Li a inventé le procédé d'extraction par membranes liquides, directement inspiré de l'extraction liquide-liquide [1]. On distingue deux sortes de mise en œuvre : les membranes liquides supportées et les membranes liquides émulsionnées. La première catégorie consiste à placer une phase organique liquide (membrane) entre deux films solides ayant

une forte porosité. Le soluté passe de la solution aqueuse (1) à traiter par diffusion à travers la première interface solide puis parcourt la membrane liquide jusqu'à la deuxième interface solide où il est recueilli dans une solution aqueuse (2) de dés extraction. Plusieurs applications ont été réalisées en utilisant ce type de membrane. On peut citer par exemple l'extraction sélective de Hg²⁺ et d'Ag⁺ par le bis(di(2-éthylhexyloxy)thiophosphoryl)disulfure (BTPD) [2], l'extraction du platine par la trioctylamine (TOA) en milieu chlorhydrique [3] et l'étude du transfert de Cu²⁺ à travers une membrane liquide supportée contenant la LIX 65N [4]. Lors de l'utilisation des membranes liquides supportées, on est confronté à un problème majeur qui réside dans la faible surface d'échange disponible pour le transfert de matière.

Grâce à la découverte des membranes liquides émulsionnées (MLE) on a pu surmonter ce handicap.

* Correspondance et tirés à part

Tableau I. Comparaison des caractéristiques de l'extraction par membranes liquides émulsionnées et liquide-liquide classique.

<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
<i>Sur un plan technique</i>	
– Pas de limitation par la capacité de l'extractant (diffusion membranaire)	– Problèmes de stabilité de la membrane
– Faible concentration de l'extractant requise (régénération de l'extractant libre)	– Phénomène d'osmose
– Flux de matière très élevés (aire interfaciale très grande et faible épaisseur de membrane)	– Difficultés de formulation de l'émulsion
– Possibilité d'obtenir des facteurs de concentration très élevés (dans le rapport des volumes de phases aqueuses externe/interne)	– Impossibilité de régler le pH de la phase interne
– Pertes organiques plus faibles (émulsion)	– Impossibilité de laver le solvant entre extraction et dés-extraction
<i>Sur un plan économique</i>	
– gains sur l'investissement (un seul contacteur, extraction et dés-extraction simultanées)	– Sensibilité accrue aux solides en suspension
– réduction de la taille des appareillages (nombre d'étages) car efficacité plus grande	
– technologie éprouvée (utilisation possible des contacteurs liquide-liquide classiques)	

Le principe de cette méthode est également d'interposer une phase organique (membrane) entre deux phases aqueuses, l'une contenant le soluté à extraire et l'autre étant une solution de dés-extraction. La phase intermédiaire qui constitue la membrane ne doit être miscible avec aucune des deux phases adjacentes. On disperse d'abord finement la phase aqueuse de dés-extraction dans la solution organique. L'émulsion E/H ainsi formée est stabilisée par un tensioactif. Elle est ensuite elle-même dispersée dans la solution aqueuse à traiter; c'est au cours de cette étape que le soluté est transféré de la phase aqueuse externe à la solution de dés-extraction (phase interne).

Le principe de cette méthode est décrit en détail dans de nombreuses publications, par exemple [5, 6]. Parmi les avantages de ce procédé, citons l'augmentation de la surface de contact au niveau de la dés-extraction ($10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3$), due à la division de l'émulsion E/H en gouttelettes extrêmement fines qui entraîne un transfert de masse plus rapide. De plus, cette technique a un pouvoir de concentration très élevé.

Plusieurs applications, au niveau du laboratoire ou à l'échelle industrielle ont été réalisées. On peut citer, à titre d'exemple, dans le domaine de l'environnement, l'épuration des eaux résiduaires contenant des métaux lourds [7], dans le domaine du traitement des minerais, la valorisation d'effluents liquides de lixiviation contenant des métaux précieux à l'état de traces [8, 9]. Cette technique membranaire est également bien adaptée au domaine hydrométallurgique [6, 11] et pétrolier (séparation des hydrocarbures par exemple) [12].

Une comparaison des caractéristiques de l'extraction par membranes liquides émulsionnées et de l'extraction liquide-liquide classique est donnée tableau I.

Dans cet article on s'est intéressé à la valorisation de déchets électroniques et spécialement de fils de cuivre argenté. Après la dissolution de ces fils dans l'acide nitrique concentré, le dosage de la solution obtenue a révélé que le rapport des concentrations $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ag}^+]$

est environ égal à 100. L'argent étant à l'état de traces, il a paru plus judicieux d'extraire sélectivement ce métal et si possible de le concentrer. Ces dernières années, la société Cyanamid a créé un nouvel extractant industriel (Cyanex 471X) [13] contenant dans sa structure des atomes de phosphore et de soufre (P-S). Il s'agit du sulfure de triisobutylphosphine (TIBPS) qui a les propriétés d'une base de Lewis faible. D'après RG Pearson [14] il peut former sélectivement avec les acides de Lewis faibles (Ag^+ , Pd^{2+} , Pt^{4+} , Hg^{2+} , Au^+ , Au^{3+} etc...) des complexes très stables. Plusieurs chercheurs ont utilisé cet extractant; on cite entre autres l'extraction d' Ag^+ en milieu chlorhydrique [15], la séparation de Pd^{2+} à partir d'un mélange de chlorure et de thiocyanate [16]. A notre connaissance il n'existe aucune étude en membranes liquides émulsionnées traitant de la séparation Ag/Cu par le Cyanex 471X dans l'acide nitrique. Il nous a donc paru intéressant d'en réaliser une étude systématique, la thiourée étant utilisée comme dés-extractant [17].

Partie expérimentale

Produits chimiques

Les acides, les bases et les sels utilisés sont des produits RP pour analyse (Prolabo). Les autres produits, exceptée la thiourée (Prolabo) sont des produits organiques : Cyanex 471X (Cyanamid); Dodécane technique (à 35 %) (Prolabo); Octanol (Prolabo); D2EHPA (Sigma); Span 80 (Fluka); ECA 4360 (Esso Chimie).

Appareillage

Pour la préparation des émulsions, nous avons utilisé un agitateur à turbine Ultra-Turrax T25 (IKA-Labortechnik). L'étape de transfert est réalisée dans un réacteur muni d'un agitateur à hélice (RW 20 DZM; IKA-Werk).

Mode opératoire

Le dosage des cations Ag^+ , Cu^{2+} et Li^+ a été effectué par spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme air-acétylène. Le spectromètre utilisé est de type Varian Spectra AA 300.

La désémulsification physique a été réalisée grâce à un électrocoalesceur (Micronics Systems - $U_{\text{max}} = 7,5$ KVols et fréquence entre 3 et 15 KHz).

On met en solution dans un premier temps des masses connues de sulfure de triisobutylphosphine (TIBPS) préalablement purifié selon la méthode de Rickelton et Roberston [13] et une masse connue de tensioactif dans le dodécane. On introduit ensuite 50 mL de cette solution organique et 50 mL d'une solution de thiourée acidifiée par l'acide nitrique dans un récipient et le mélange est agité à l'aide d'un agitateur à turbine tournant à grande vitesse (2000 à 30000 tours par minute). Le temps d'émulsification est en général fixé à trois minutes et l'on obtient une émulsion E/H. Après cette étape, on met en contact, dans un réacteur muni d'un robinet à la base, un volume V_1 de cette émulsion avec un volume V_2 de la solution d'acide nitrique à traiter (phase externe) contenant Ag^+ ou/et Cu^{2+} . Le rapport volumique phase externe/phase interne est choisi de manière à permettre l'obtention d'un bon transfert du métal à travers les deux interfaces externe et interne.

La dispersion de l'émulsion dans la phase aqueuse externe est assurée par agitation au moyen d'un agitateur à hélice dont la vitesse peut varier entre 50 et 2000 tours/min. Les différentes étapes du procédé de transfert en discontinu sont présentées sur la figure 1. Une fois l'extraction terminée, on sépare la phase externe épuisée en soluté de l'émulsion chargée, par une simple décantation. On récupère le raffinat en ouvrant le robinet du réacteur. Pour isoler la phase interne concentrée en soluté on doit casser l'émulsion. La désémulsification est effectuée au moyen d'un électrocoalesceur (méthode physique) ou par ajout d'octanol volume à volume (méthode chimique). Pour s'assurer que le soluté est totalement déséxtrait dans la phase interne, on réalise une déséxtraction de la phase organique récupérée (membrane). Pour contrôler la stabilité de l'émulsion, on introduit dans la phase interne un traceur, c'est-à-dire un produit soluble dans l'eau qui ne peut ni diffuser ni être transporté à travers la membrane liquide. Sa présence en phase externe traduit la rupture d'une partie de l'émulsion. Nous avons utilisé le lithium sous forme de nitrate. On dose donc Ag, Cu et Li en phase externe, Ag et Cu en phase interne et Ag dans la solution de déséxtraction de la membrane.

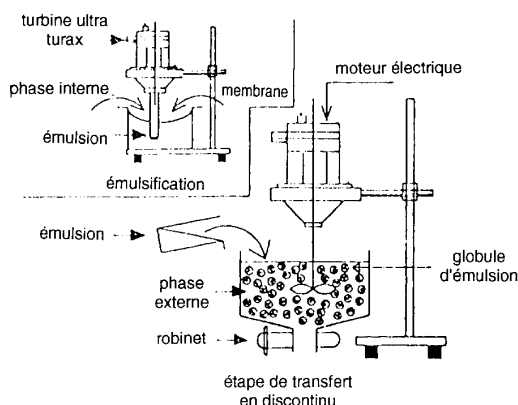


Fig 1. Schéma des différentes étapes du procédé en discontinu.

Résultats et discussion

Préparation d'une émulsion stable

Il convient dans un premier temps de réaliser une émulsion E/H stable qui permet une bonne extraction et une bonne déséxtraction de l'argent; on a donc étudié l'influence de différents paramètres tels que la concentration de l'émulsifiant, la vitesse d'émulsification et le rapport volumique de l'émulsion phase organique/phase aqueuse ($A = V_{\text{org}}/V_{\text{aq}}$). Les concentrations de transporteur (TIBPS) dans la membrane et de thiourée dans la phase interne ont été fixées respectivement à $1,5 \cdot 10^{-3}$ et $0,5$ mol/L. La phase externe est une solution d' Ag^+ 50 mg/L ($4,6 \cdot 10^{-4}$ mol/L) et de Cu^{2+} 5 g/L ($7,8 \cdot 10^{-2}$ mol/L) en milieu acide nitrique (0,25 mol/L). La vitesse d'agitation au cours du transfert est de 240 tours par minute. Le rapport volumique ($B = V_{\text{ext}}/V_{\text{émul}}$) et le temps de transfert ont été fixés respectivement à 10 et 5 min.

L'émulsifiant qu'on a choisi d'utiliser est le Span 80 (monooléate de sorbitane). C'est un tensioactif non ionique du type ester, utilisé préférentiellement à pH acide ou légèrement alcalin. La détermination de la concentration optimale de Span 80 est une nécessité absolue pour la suite du travail. En effet lorsque cette concentration est insuffisante, l'émulsion n'est pas stable au repos ou pendant le transfert; lorsqu'elle est trop élevée, on obtient une émulsion stable mais une phase organique très visqueuse ce qui a pour effet de ralentir le transfert d' Ag^+ . Compte tenu de ces contraintes, une teneur de 2 % en masse de Span 80 semble un bon compromis pour obtenir une émulsion suffisamment stable et un bon rendement d'extraction d' Ag^+ .

La dispersion de la phase aqueuse interne dans la phase organique nécessite une forte agitation de manière à obtenir une émulsion très fine. L'émulsion est d'autant plus fine, donc plus stable et la surface d'échange plus grande, que la vitesse d'émulsification est élevée. Dans notre cas, la vitesse d'émulsification optimale se situe autour de 13 500 tours/min. En effet, au delà de cette valeur, le pourcentage d'extraction d' Ag^+ diminue sensiblement. Cela est dû vraisemblablement à une augmentation importante de la viscosité de l'émulsion. Celle-ci est en effet liée à la taille des gouttelettes.

Le choix du rapport volumique A ($V_{\text{org}}/V_{\text{aq}}$) doit se faire selon les mêmes critères (stabilité, efficacité d'extraction); de plus le paramètre A joue directement sur l'efficacité de la déséxtraction et sur la concentration de l'argent déséxtrait dans la phase interne. Plusieurs essais ont été réalisés en faisant varier le rapport A entre 1 et 3. Dans tous les cas, on a obtenu une émulsion stable avec un bon épuisement de la phase aqueuse externe en argent (concentration d' Ag^+ résiduelle en phase externe < 5 mg/L). Lorsque le rapport A est égal à 1, la déséxtraction est quantitative. Lorsque A est égal à 3, la déséxtraction est mauvaise; ceci est dû vraisemblablement au ralentissement de l'étape de déséxtraction car l'aire interfaciale interne est plus faible.

En conclusion de cette étude préliminaire, on fixera dorénavant, sauf indication contraire, les paramètres aux valeurs suivantes :

- Span 80 : 2 %
- A : 1
- B : 10
- vitesse émulsification : 13 500 tours/min.
- vitesse agitation (transfert) : 240 tours/min.

Etude de l'extraction de l'argent

• Cas de l'argent seul

■ Cinétique du transfert

Les conditions sont les suivantes : phase externe : Ag^+ 50 mg/L; HNO_3 0,25 mol/L, membrane : TIBPS $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L; Span 80 2 %; dodécane, phase interne : thiourée 0,5 mol/L; HNO_3 0,5 mol/L. On a suivi la concentration résiduelle d' Ag^+ en phase externe en fonction du temps. Le pourcentage d'extraction d' Ag^+ par le TIBPS dépasse 90 % après 5 min de transfert (fig 2). Au delà, l'épuisement en Ag^+ est presque achevé (concentration résiduelle < 5 mg/L).

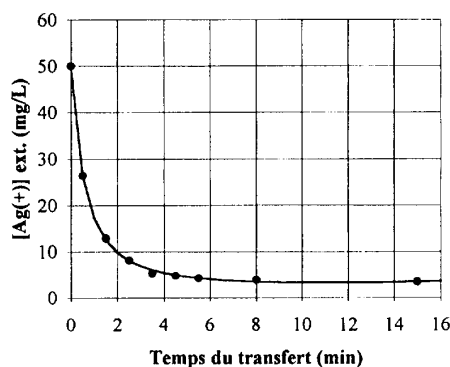


Fig 2. Cinétique d'extraction d' Ag^+ en milieu nitrique par TIBPS.

■ Influence de la concentration de TIBPS

La concentration de TIBPS utilisée ci-dessus ($1,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L) permet l'obtention d'un rendement d'extraction d'environ 90 %. Dans le but d'améliorer ce pourcentage, nous avons effectué une série d'essais en faisant varier la concentration de TIBPS entre 0 et $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Le temps de contact est fixé à 5 min. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 3.

Un épuisement quantitatif de la phase aqueuse externe est obtenu lorsque la concentration en TIBPS est égale à $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L. La concentration en extractant (TIBPS) dans la membrane doit donc être environ 10 fois supérieure à celle de l'argent dans la phase aqueuse externe pour que l'épuisement soit total.

• Cas du mélange des deux cations Ag^+ et Cu^{2+}

Le rapport $[\text{Cu}]/[\text{Ag}]$ dans les fils de cuivre argenté que l'on cherche à valoriser est voisin de 100. La récupération d' Ag^+ devra se faire à partir de solutions obtenues par dissolution de ces fils dans l'acide nitrique. On a donc testé le procédé d'extraction par MLE sur une solution synthétique d'acide nitrique (0,25 mol/L) où le rapport des concentrations des ions Cu^{2+} et Ag^+ est aussi égal à 100.

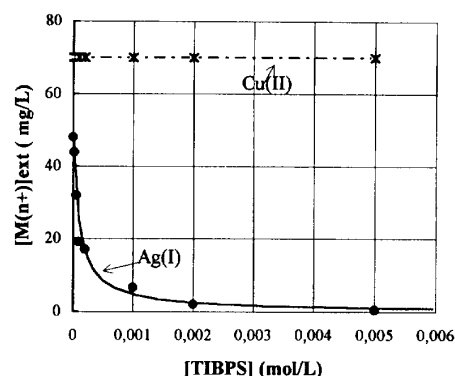


Fig 3. Extraction d' Ag^+ et de Cu^{2+} en fonction de la concentration en TIBPS.

Les conditions sont les mêmes que précédemment. La concentration en TIBPS varie entre 0 et $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Les résultats obtenus (fig 3) confirment la sélectivité de l'extraction d' Ag^+ par TIBPS comme cela a été démontré en extraction liquide-liquide [16]. L'épuisement en Ag^+ de la phase aqueuse externe est quasi-total, tandis que la concentration en Cu^{2+} reste égale à celle de départ quelle que soit la concentration en TIBPS dans la membrane. Toutefois, on retrouvera certainement quelques traces de cuivre dans la phase interne résultant d'une décantation imparfaite de la phase externe et de l'émulsion. En effet, il suffit que quelques gouttes de phase aqueuse externe restent emprisonnées dans l'émulsion pour introduire du cuivre dans la phase interne réduisant ainsi la sélectivité de l'extraction. On verra dans la suite de ce travail si ce phénomène se produit et dans l'affirmative, comment le limiter.

Etude de la dés extraction et de la sélectivité de la séparation

On s'intéresse au transfert de l'argent et du cuivre à travers l'interface membrane/phase interne. Notre étude antérieure [17] relative à la séparation argent/cuivre par extraction liquide-liquide par le même système chimique a montré que la thiourée est le dés extractant d' Ag^+ le plus adapté. En effet, la thiourée forme avec l'argent des complexes stables et solubles à des pH acides [18], ce qui n'est pas le cas d'autres agents tels que $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SCN^- et $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. L'extraction de l'acide nitrique par TIBPS [13] conduisant à une acidification de la phase interne ne gênera donc pas la dés extraction. En acidifiant la thiourée on limite au maximum le transfert parasite d'acide; de plus la cinétique de formation des complexes Ag^+ -thiourée est plus rapide en milieu acide qu'en milieu neutre [19].

• Influence de la concentration de la thiourée

On a effectué une série d'essais en faisant varier la concentration de la thiourée en phase interne entre 0 et 1 mol/L dans HNO_3 0,25 mol/L. Pour ce faire on a mis en contact, pendant 5 min, une solution aqueuse externe de même composition que celle citée dans le paragraphe précédent avec une émulsion où la composition de la membrane est : TIBPS $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L; Span 80 2 %;

Tableau II. Effet de la concentration en thiourée (Tu) sur l'extraction d'Ag⁺ et la séparation Ag/Cu.

[Tu] _{ac} (mol/L)	0	0,06	0,1	0,2	0,4	0,5	0,75	1
[Ag ⁺] _{ext} (mg/L)	25,5	0,11	0,10	0,78	1,65	1,6	4,2	5,5
[Ag ⁺] _{int} (mg/L)	0,63	116	163	340	440	445	439	421
[Cu ²⁺] _{int} (mg/L)	1	2	6	10	13	10	60	50

phase externe : [Ag⁺]_o = 50 mg/L; [Cu²⁺]_o = 5 g/L dans HNO₃ 0,25 mol/L; membrane : [TIBPS] = 5 · 10⁻³ mol/L; Span 80 2 %; dodécane; phase interne : thiourée dans HNO₃ (0,25 mol/L).

dodécane. L'émulsion a été cassée par ajout d'octanol volume à volume. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II.

D'après ce tableau, on peut tirer les conclusions suivantes :

- l'augmentation de la concentration de la thiourée favorise l'extraction d'Ag⁺ jusqu'à une concentration de 0,4-0,5 mol/L environ. Au delà l'efficacité de l'extraction diminue probablement à cause d'une augmentation de viscosité de l'émulsion; le contact entre l'émulsion et la phase externe est alors moins bon.

- la concentration du cuivre dans la phase interne augmente avec la concentration de la thiourée; ceci peut confirmer le fait que la décantation entre l'émulsion et la phase externe est d'autant plus difficile que la viscosité de l'émulsion est grande.

- en faisant le bilan sur l'argent dans les trois phases (externe, membrane et interne) (en négligeant les variations de volume), on constate un déficit de 10 % que l'on attribue à un précipité adsorbé sur les parois du récipient : en effet l'espèce AgNO₃(TIBPS)₂ est peu soluble en milieu dodécane [17]. Cette difficulté sera surmontée ultérieurement par l'ajout d'un agent modificateur du diluant dans la membrane.

• *Effet de la stabilité de l'émulsion sur la sélectivité*

Les principaux paramètres à maîtriser dans un procédé d'extraction par membranes liquides émulsionnées sont la rupture et le gonflement de l'émulsion. Les taux de rupture (*R*) et de gonflement (*G*) sont définis respectivement comme :

$$R = 100 \frac{V_{\text{int}}^o - V_{\text{int}}}{V_{\text{int}}^o} = 100 \frac{V_{\text{ext}} C_{\text{ext}}}{V_{\text{int}} (C_{\text{int}}^o - C_{\text{ext}})}$$

$$G = 100 \frac{V_{\text{int}} - V_{\text{int}}^o}{V_{\text{int}}^o}$$

V_{ext}^o et V_{ext} : Volumes de la phase externe respectivement avant et après transfert.

V_{int}^o et V_{int} : Volumes de la phase interne respectivement avant et après transfert.

C_{int}^o : Concentration de Li⁺ (traceur) dans la phase interne avant transfert.

C_{ext} : Concentration de Li⁺ dans la phase externe après transfert.

On a suivi l'évolution de ces paramètres et leurs effets sur la sélectivité de la séparation Ag/Cu en fonction du temps de contact et du pourcentage en masse de Span 80.

■ *a) Temps de transfert*

Les conditions expérimentales sont :

- phase externe : Ag⁺ 51 mg/L; Cu²⁺ 5 g/L dans HNO₃ 0,25 mol/L. (force ionique $I_{\text{ext}} = 0,490$ avec

$$I_{\text{ext}} = \frac{1}{2} \left(\sum_i z_i^2 C_i \right); z_i \text{ et } C_i \text{ sont respectivement}$$

la charge et la concentration de l'espèce *i* en phase externe)

- membrane : TIBPS 5 · 10⁻³ mol/L; Span 80 2 %; dodécane.

- phase interne : Tu 0,5 mol/L; HNO₃ 0,25 mol/L; NH₄NO₃ 0,136 mol/L; LiNO₃ 0,1 mol/L (force ionique $I_{\text{int}} = 0,486$).

La vitesse d'agitation est égale à 300 tours/min au cours du transfert. Pour minimiser l'osmose entre les phases aqueuses, on a travaillé à force ionique égale de part et d'autre de la membrane organique au début du transfert. Les résultats obtenus, représentés sur la figure 4, montrent qu'on continue à obtenir un bon épuisement en argent (95 % environ) quel que soit le temps de transfert entre 2,5 et 30 min. En revanche la concentration du Cu²⁺ dans la phase interne augmente dans le même sens que le taux de gonflement qui, malgré tout, reste réduit. Il faut donc limiter le temps de contact entre 2,5 et 5 min; on remarque en effet au delà de 10 min une augmentation notable de la concentration en Cu²⁺ dans la phase interne sans avoir d'amélioration pour l'extraction de l'argent. Au cours

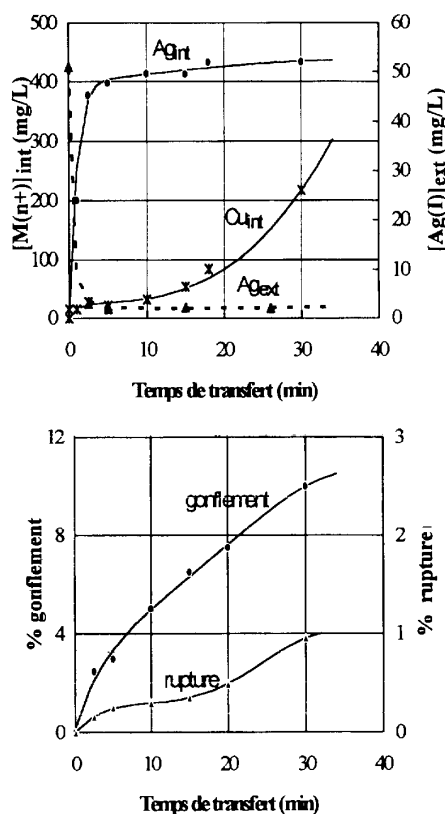


Fig 4. Effet du temps de contact sur le transfert des métaux, la stabilité et le gonflement de l'émulsion.

du transfert le passage d' Ag^+ dans la phase interne augmente sa force ionique; il peut donc y avoir osmose, de la phase externe vers la phase interne, favorisée par la présence du Span 80 qui a une affinité importante pour l'eau. Le gonflement de l'émulsion résultant de cette osmose a pour résultat une augmentation de la proportion de phase dispersée, donc de la viscosité de l'émulsion. La décantation phase externe/émulsion devient donc plus difficile; il y a alors inclusion de cuivre de la phase externe dans l'émulsion au cours de cette étape. La sélectivité est donc directement dépendante de ce phénomène de gonflement.

■ b) Pourcentage du Span 80.

Dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment avec un temps de transfert de 5 min, on a fait varier le pourcentage massique du Span 80 entre 0,5 et 8 %. Les résultats sont représentés sur la figure 5. Le taux de rupture devient très faible, ce qui favorise une bonne extraction d' Ag^+ , lorsque le pourcentage en masse de Span 80 est compris entre 2 et 4 %. Par ailleurs l'inclusion de Cu dans la phase interne est d'autant plus importante que la concentration de Span 80 est grande car le Span 80 favorise le gonflement. Ceci est confirmé par le fait qu'à partir de 4 % en Span 80 la concentration de l'argent en phase interne décroît, par suite de la dilution liée à l'osmose. D'autre part le Span 80 augmente la viscosité de la membrane

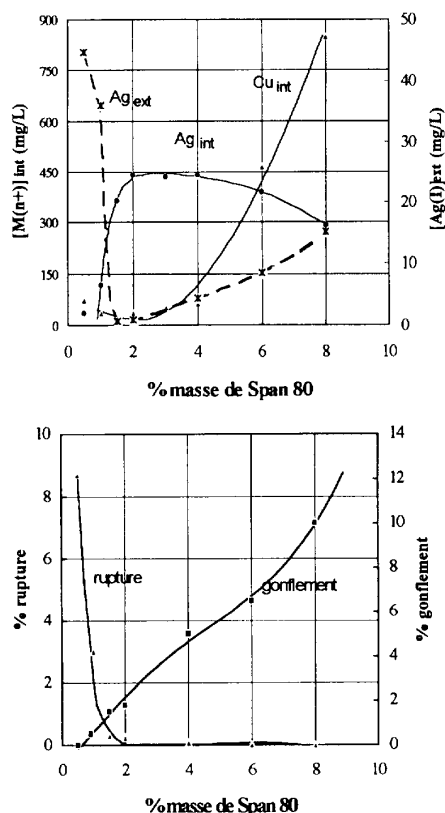


Fig 5. Effet du pourcentage de Span 80 sur le transfert des métaux, la stabilité et le gonflement de l'émulsion.

ce qui ralentit le transfert de l'argent dans cette phase. Il faut donc utiliser une concentration intermédiaire de Span 80 (2 à 4 %) ou le remplacer par un surfactant moins hydrophile (ECA 4360 par exemple).

• Amélioration du facteur de concentration d' Ag^+ dans la phase interne

En faisant varier le rapport B de la phase aqueuse externe (Ag^+ 50 mg/L, Cu^{2+} 5 g/L dans HNO_3 0,25 mol/L) et de l'émulsion entre 5 et 12,5, on peut aboutir à un facteur de concentration théorique en Ag^+ compris entre 10 et 25, soit une concentration théorique d' Ag^+ en phase interne entre 500 et 1250 mg/L. Cette concentration serait obtenue si l'extraction et la dés extraction étaient totales et s'il n'y avait pas de gonflement.

Les résultats représentés sur la figure 6 mettent en évidence l'obtention possible d'une phase interne concentrée en Ag^+ jusqu'à 1 g/L environ, pour un facteur de concentration égal à 25.

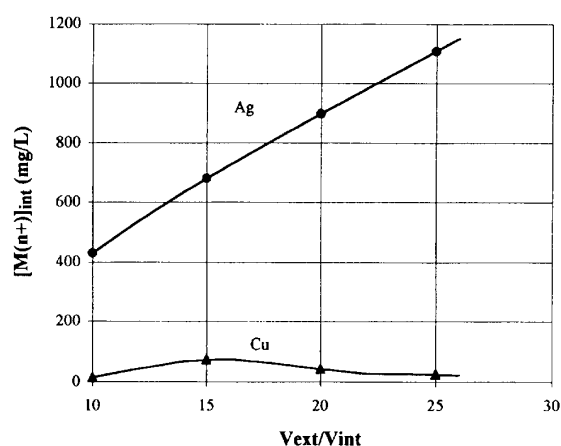


Fig 6. Effet du rapport volumique ($V_{\text{ext}}/V_{\text{int}}$) sur la composition de la phase interne.

Mais, dans l'optique d'une extraction efficace, il convient de considérer le problème de la solubilité de $\text{AgNO}_3(\text{TIBPS})_2$ dans la membrane. En effet, sa concentration augmente avec le rapport $V_{\text{ext}}/V_{\text{int}}$. On risque donc d'avoir une précipitation au cours de l'étape de transfert. On s'était affranchi de cet inconvénient par le mode de cassage chimique de l'émulsion qui permettait de le redissoudre en grande partie dans l'octanol. Mais ce mode de coalescence est à proscrire pour un procédé industriel car la membrane n'est alors plus recyclable. Nous allons donc maintenant nous placer dans des conditions plus proches de la réalité industrielle et être amenés à améliorer la solubilité de $\text{AgNO}_3(\text{TIBPS})_2$ en solution organique d'une part et le cassage de l'émulsion d'autre part.

• Amélioration de la solubilité de $\text{AgNO}_3(\text{TIBPS})_2$ dans la membrane

Nous avons testé deux modificateurs pour augmenter la polarité du diluant et donc la solubilité de $\text{AgNO}_3(\text{TIBPS})_2$.

Tableau III. Effet de l'octanol sur l'extraction et la désextraction d'Ag⁺.

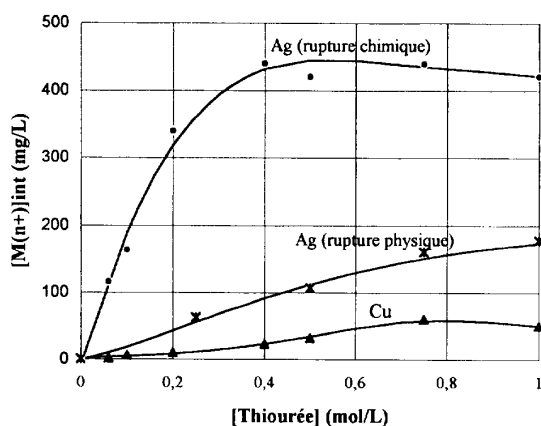
% Span 80	% octanol	[Ag ⁺] _{ext} (mg/L)	[Ag ⁺] _{int} (mg/L)	% Ag ⁺ extrait.	% Ag ⁺ dés extrait.	% taux de rupture
2	0	2,2	107	95,6	22,4	0,34
2	2	17,4	156	64	51	2,8
4	4	15,5	288	69	83	2,4

phase externe : [Ag⁺] = 50 mg/L; [Cu²⁺] = 5 g/L dans HNO₃ 0,25 mol/L; membrane : [TIBPS] = 5 · 10⁻³ mol/L; Span 80 x %; octanol y %; dodécane; phase interne : [Tu] = 0,5 mol/L, [LiNO₃] = 0,1 mol/L dans HNO₃ 0,25 mol/L.

■ a) Effet de l'octanol

L'ajout d'octanol augmentant la polarité de la solution organique, augmentera aussi la rupture de l'émulsion. On devra donc accroître le pourcentage de tensioactif.

On a mis en contact 100 mL d'une solution aqueuse externe (Ag⁺ 50 mg/L; Cu²⁺ 5 g/L dans HNO₃ mol/L) avec 20 mL d'émulsion (membrane : TIBPS 5 · 10⁻³ mol/L, Span 80 X %; octanol Y %; dodécane - phase interne : Tu 0,5 mol/L; LiNO₃ 0,1 mol/L dans HNO₃ 0,25 mol/L). Le tableau III regroupe les résultats ainsi obtenus. En absence d'octanol, on récupère une phase interne contenant seulement 22 % de l'argent extrait alors que le reste a précipité. La rupture chimique en resolubilisant le précipité (fig 7) donne des pourcentages de dés extraction très surestimés. De ce fait elle est à proscrire lorsque l'on veut étudier la dés extraction de l'argent. Toutefois les résultats précédents donnent une indication sur l'influence des différents paramètres sur la dés extraction, les tendances restant les mêmes ainsi qu'on le vérifie sur la figure 7. D'autre part la méthode de rupture n'a pas d'effet sur le cuivre.

**Fig 7.** Comparaison des deux méthodes de rupture de l'émulsion.

En augmentant le pourcentage d'octanol de 0 à 4 %, celui de la dés extraction augmente aussi de 22 à 83 %, le précipité disparaît, mais seulement en partie. La diminution de l'extraction d'Ag⁺ s'explique par deux facteurs qui s'ajoutent : le premier facteur réside dans l'augmentation, bien que faible, du taux de rupture (de 0,34 à 2,8 %). En effet, le passage de la thiourée, par rupture d'une partie de l'émulsion, dans la phase externe complexe partiellement Ag⁺ en l'empêchant

ainsi d'être extrait par TIBPS. Le deuxième facteur est l'augmentation de la polarité de la phase organique par la présence de l'octanol; d'après M Taube [20], plus le milieu est polaire, plus l'extraction est mauvaise.

Le choix de l'octanol comme agent modificateur n'a résolu que partiellement le problème de l'insolubilité de AgNO₃(TIBPS)₂ dans le dodécane; de plus l'émulsion est moins stable. On n'adoptera donc pas ce modificateur.

■ b) Effet de l'acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique (D2EHPA)

Lorsque la phase aqueuse à traiter est très acide, le D2EHPA qui est un extractant cationique ne présente presque aucune réactivité vis-à-vis des cations métalliques comme le cuivre ou l'argent. On a donc décidé de l'utiliser comme un agent modificateur (solvant) permettant par la formation de liaisons de type hydrogène avec le complexe AgNO₃(TIBPS)₂, l'amélioration de la solubilité de celui-ci [13]. Comme il a été signalé auparavant, l'émulsifiant Span 80 favorise le gonflement de l'émulsion et entraîne une mauvaise décantation des deux phases. L'utilisation de l'ECA 4360 (4 %) permet d'obtenir outre une émulsion stable, une meilleure décantation des deux phases après transfert, ce qui conduit à une amélioration sensible de la sélectivité de la séparation. Par ailleurs on a préféré acidifier la thiourée par l'acide sulfurique au lieu de l'acide nitrique parce que ce dernier, par sa forte capacité oxydante, pourrait à long terme dans un procédé industriel, détériorer la thiourée. Dans ces conditions, on a optimisé la quantité de D2EHPA à ajouter pour améliorer la solubilité de AgNO₃(TIBPS)₂ dans la membrane organique. Les résultats sont donnés dans le tableau IV.

Ces résultats montrent concrètement l'utilité d'ajouter du D2EHPA dans la membrane organique pour récupérer tout l'argent en phase interne.

Dans ces conditions expérimentales, une concentration de 10 % en masse de D2EHPA est suffisante pour que le pourcentage de dés extraction d'Ag⁺ passe de 27 (D2EHPA 0 %) à 96 % environ. En contrepartie on constate une baisse du pourcentage d'épuisement en argent de la phase aqueuse externe. Cela n'est pas dû à la rupture de l'émulsion dont le taux reste inférieur à 0,5 %. En revanche la présence d'un produit polaire comme le D2EHPA dans la membrane a pour conséquence une baisse d'extraction d'Ag⁺ [20] (principe de Taube). D'autre part on peut penser que les deux extractants forment une espèce mixte en phase organique par liaison hydrogène, ce qui bloquerait une partie du pouvoir extractant du TIBPS.

Tableau IV. Effet du D2EHPA sur l'extraction et la dés extraction d'Ag⁺ et la sélectivité de la séparation.

% D2EHPA	[Ag ⁺] _{ext} (mg/L)	[Ag ⁺] _{int} (mg/L)	[Cu ²⁺] _{int} (mg/L)	% Ag ⁺ extrait	% Ag ⁺ dés extrait	% taux de rupture
0	2,8	127	47	94,5	27	0,25
4	3,4	330	29	93	70	0,38
6	5,74	383	35	88,5	86,5	0,47
8	20	297	60	60	94	0,40
10	21	299	57	58	96	0,35

phase externe : [Ag⁺] = 50 mg/L; [Cu²⁺] = 5 g/L dans HNO₃ 0,25 mol/L; membrane : [TIBPS] = 5 · 10⁻³ mol/L; ECA 4 %, D2EHPA x %, dodécane; phase interne : [Tu] = 0,5 mol/L dans H₂SO₄ 0,25 mol/L; A = 1; B = 10; agitation : 400 tours/min pendant 5 min.

Pour remédier à ce problème, il suffit d'augmenter la concentration en TIBPS; dans ces conditions expérimentales et lorsque la concentration en TIBPS est fixée à 2,5 · 10⁻² mol/L, on atteint 95 % d'extraction et 94 % de dés extraction d'argent. Les meilleurs résultats ont été obtenus dans les conditions suivantes :

- phase externe : Ag⁺ 50 mg/L; Cu²⁺ 5 g/L dans HNO₃ 0,25 mol/L.

- membrane : TIBPS 2,5 · 10⁻² mol/L; ECA 4 %; D2EHPA 10 %; dodécane.

- phase interne : Tu 0,75 mol/L dans H₂SO₄ 0,5 mol/L; LiNO₃ 0,1 mol/L

A = 2; B = 11,25. Le temps de transfert est fixé à 5 min sous une agitation de 300 tours/min.

Dans ces conditions expérimentales, on est arrivé à épuiser 95 % de l'argent en phase externe et en dés extraire environ 94 %. On obtient une phase interne suffisamment concentrée en argent (985 mg/L) ne contenant que des traces de cuivre (70 mg/L). Ceci permettra par la suite d'envisager la récupération de l'argent dans cette solution par électrodéposition. La phase externe obtenue ne contient plus que 2,7 mg/L d'Ag.

Conclusion

Cette étude de la séparation Ag/Cu d'un milieu nitrique par membrane liquide émulsionnée a permis de montrer l'efficacité de cette technique. En effet il a été possible de séparer des traces d'argent (1 %) d'une matrice de cuivre (99 %) et de concentrer suffisamment l'argent pour envisager sa récupération sous forme métallique par une technique d'électrolyse classique.

L'extractant est le Cyanex 471X (TIBPS) qui est souvent employé en extraction liquide-liquide dans des diluants autres que le dodécane (toluène, tétrachlorure de carbone, varsol DX-3641, etc....) par suite de problèmes de solubilité. L'adjonction de D2EHPA comme agent modificateur a permis d'obtenir une émulsion stable tout en augmentant la solubilité du complexe AgNO₃(TIBPS)₂, naturellement peu soluble dans les diluants aliphatiques. Ce travail est une contribution originale au développement du procédé d'extraction par membranes liquides émulsionnées pour valoriser des métaux précieux. En effet, c'est la première fois à notre connaissance que le TIBPS est utilisé comme extractant dans ce type de procédé; l'utilisation du

dodécane solvant industriel usuel de l'extraction liquide-liquide offre l'intérêt par rapport aux diluants utilisés antérieurement d'être peu nocif et assez peu coûteux.

On obtient grâce à cette étude des conditions permettant une extraction et une dés extraction quantitative de l'argent. La séparation avec le cuivre est excellente. Le rapport Cu/Ag de la phase externe est de 100; il passe en phase interne à 0,07.

Ce travail constitue une étape essentielle pour pouvoir proposer un schéma de procédé d'extraction en continu. Parmi les contraintes de ce procédé il y a la mise en œuvre du transfert afin d'assurer le contact entre la phase aqueuse à traiter et l'émulsion. Cette étape doit à la fois permettre le transfert, maintenir en cohésion l'émulsion, et conduire à une bonne décanation. C'est un facteur important car c'est d'elle que dépend en grande partie la sélectivité de la séparation. Celle-ci est directement liée au choix du contacteur pour l'étape de transfert afin que l'agitation ne soit en effet pas trop intense. On préférera donc un contacteur de type colonne. Une étude de la séparation en continu est en cours, en utilisant une colonne pulsée; cette étude permettra de proposer un schéma de procédé continu [21].

References

- Li NN, US Pat 3,410,794 (Nov 12, 1968)
- Bromberg L, Lewin I, Warshawsky, *Hydrometallurgy* (1992) 33, 59
- Nishiki T, Bautista RG, *Aiche J* (1985) 31 N°12, 2093
- Imato T, Ogawa H, Morooka S, Kato Y, *J Chem Eng Jpn* (1981) 14 No4, 289
- Frankenfeld JW, Li NN, *Handbook of Separation Process Technology*, Wiley, New York, 1987, pp 840-861
- Draxler J, Marr R, *Chem Eng Process* (1986) 20, 319-329
- Samar M, Pareau D, Durand G, Chesné A, *Hydrometallurgy '94*, Chapman et Hall, Londres, 1994, pp 635-654
- Grote M, Weskamp R, Huppe U, Kettrup A, *Anal Chim Acta* (1988) 207, 171-181
- Nian-Xi Y, Ya-Jun S, Yuan-fu S, *Proceedings of International Solvent Extraction Conference (ISEC '90)*, 1573-1578
- Melzner D, Tilkowski J, Mohrmann A, Poppe W, Halwachs W, Schugerl K, *Hydrometallurgy* (1984), 105-123
- Hartmann D, Pareau D, Chesné A, Durand G, *Proceedings of International Solvent Extraction Conference (ISEC '90)*, 10-27

- 12 Li NN, *Ind Eng Chem Des Develop* (1971) 10 No2, 215
- 13 Rickelton WA, Roberston AJ, SME-AIME Fall Meeting, Denver, Colorado, USA Preprint No 84-357
- 14 Pearson RG, *J Am Chem Soc* (1963) 85, 3533
- 15 Abe Y, Flett DS, Proceedings of International Solvent Extraction Conference (ISEC '90), 1127
- 16 Hidalgo A, Masana A, Salvado V, *Talanta* (1991) 38, 488
- 17 Ennassef K, Pareau D, Benabdallah M Z, Durand G, *Bull Soc Chim Fr* (1995) 132, 985-994
- 18 Gaspar V, Mejerovich AS, Meretukov Ma, Schmiedl J, *Hydrometallurgy* (1994) 34, 369
- 19 Krzewska S, Podsiadly H, Pajdowski L, *J Inorg Nucl Chem* (1979) 42, 359-364
- 20 Taube M, *J Inorg Nucl Chem* (1960) 15, 171
- 21 Ennassef K, Thèse de doctorat d'état, Meknès (1996)