

Étude de l'utilisation de la glycine comme agent complexant du cuivre pour le traitement des ressources secondaires

Auteur : Jacquemin, Gilles

Promoteur(s) : Gaydardzhiev, Stoyan

Faculté : Faculté des Sciences appliquées

Diplôme : Master : ingénieur civil en chimie et science des matériaux, à finalité spécialisée en Chemical Engineering

Année académique : 2024-2025

URI/URL : <http://hdl.handle.net/2268.2/24777>

Avertissement à l'attention des usagers :

Tous les documents placés en accès ouvert sur le site le site MatheO sont protégés par le droit d'auteur. Conformément aux principes énoncés par la "Budapest Open Access Initiative"(BOAI, 2002), l'utilisateur du site peut lire, télécharger, copier, transmettre, imprimer, chercher ou faire un lien vers le texte intégral de ces documents, les disséquer pour les indexer, s'en servir de données pour un logiciel, ou s'en servir à toute autre fin légale (ou prévue par la réglementation relative au droit d'auteur). Toute utilisation du document à des fins commerciales est strictement interdite.

Par ailleurs, l'utilisateur s'engage à respecter les droits moraux de l'auteur, principalement le droit à l'intégrité de l'oeuvre et le droit de paternité et ce dans toute utilisation que l'utilisateur entreprend. Ainsi, à titre d'exemple, lorsqu'il reproduira un document par extrait ou dans son intégralité, l'utilisateur citera de manière complète les sources telles que mentionnées ci-dessus. Toute utilisation non explicitement autorisée ci-avant (telle que par exemple, la modification du document ou son résumé) nécessite l'autorisation préalable et expresse des auteurs ou de leurs ayants droit.

Étude de l'utilisation de la glycine comme agent complexant du cuivre pour le traitement des ressources secondaires

Jacquemin Gilles

Travail de fin d'études présenté en vue de l'obtention du grade de :
Ingénieur Civil en Chimie et Sciences des Matériaux

Promoteur :
Gaydardzhiev Stoyan

Superviseuse :
Lambert Fanny

Année académique: **2024 - 2025**

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier chacun des membres du jury, et en particulier à Stoyan Gaydardzhiev, mon promoteur, pour le temps et l'attention qu'ils consacreront à ce travail. Merci à ma superviseuse Fanny Lambert, pour le soutien, l'encadrement et la disponibilité dont elle a continuellement fait preuve à mon égard pendant ces six mois de travail.

Je tiens ensuite à remercier l'entièreté de l'équipe de GeMMe pour leur accueil, les conseils et explications toujours volontaires, et l'ambiance de travail chaleureuse. Merci aux techniciens du laboratoire, Sébastien et Sabrina Blasutig, et Lorella Caruana, d'avoir méticuleusement préparé et analysé chacun des 118 échantillons que je leur ai envoyé. Je remercie également Mohamed Aatach pour le temps considérable qu'il a consacré à m'expliquer les concepts clés et les sujets importants abordés dans ce travail. Merci aussi à Walter Rivera et Miguel Antunes Simao pour leur aide précieuse lors de l'installation de mon dispositif expérimental lors de mes premiers jours au laboratoire. Enfin, merci à Paul André de m'avoir conduit aux urgences du CHU lorsque j'ai pris la judicieuse décision de m'envoyer accidentellement de la soude concentrée dans l'oeil gauche. Merci également à Maria Farcas pour son soutien et les bons moments passés avec elle durant ces mois d'expériences au laboratoire.

Ensuite, je remercie Brice Lambert pour tout ce qu'il m'a appris durant mon stage à Biolix, je n'ai jamais cessé d'être épaté par son savoir technique et scientifique, et j'ai eu beaucoup de chance d'avoir pu en profiter en tant que stagiaire. Je tiens à étendre mes remerciements à l'entièreté du personnel travaillant à Biolix, aux ingénieurs, opérateurs et techniciens qui m'ont toujours traité chaleureusement et m'ont fait sentir comme l'un des leurs lorsque j'arrivais tous les matins à l'usine, ou que j'en repartais tous les après-midi. Merci à Aurélie Loiselet en particulier pour sa compagnie dans le laboratoire de l'usine, ses conseils, et ses conversations toujours très intéressantes qui m'ont appris beaucoup sur le travail en industrie. En règle générale, j'ai découvert énormément de choses durant ce stage à Biolix, mais la plus précieuse d'entre elles restera toujours mon goût pour le milieu industriel.

Enfin, je tiens à remercier mes parents, qui ont toujours tout donné pour que je réussisse ces études, et que je termine mon parcours universitaire. Leur soutien est cher et est la raison pour laquelle je suis arrivé au bout de ces longues et difficiles années d'études.

Résumé

Dans ce travail, l'utilisation de la glycine comme agent complexant du cuivre issu de ressources secondaires est étudiée. Des essais de lixiviation du cuivre métallique par la glycine ont été réalisés à partir de résidus de câbles électriques et électroniques. Une étude de paramètres a montré que l'augmentation de la température, la concentration initiale en glycine libre, et l'ajout d'ammoniaque avaient des effets positifs sur la cinétique d'extraction et le rendement final d'extraction du cuivre. La glycine a ensuite été comparée à l'acide sulfurique comme agent de lixiviation du cuivre issu de ressources secondaires avec une perspective industrielle. Les résultats ont montré que la sélectivité vis-à-vis du cuivre et la co-production réduite d'hydrogène sont certains des atouts uniques de la glycine par rapport à l'acide sulfurique, mais son prix d'achat élevé et les problèmes de filtration engendrés par les conditions alcalines de la lixiviation constituent des obstacles majeurs à son utilisation industrielle à grande échelle.

Des essais d'extraction par solvant du cuivre ont ensuite été réalisés sur les lixiviats produits durant la première partie du travail afin d'en déterminer la faisabilité. Des problèmes de séparation des phases et de formation de crud se sont rapidement manifestés, et une étude de paramètres opératoires comme le pH de la solution aqueuse ou sa pré-filtration a montré qu'une réaction de précipitation causée par un changement soudain du pH durant l'extraction du cuivre en est la cause principale. Les résultats ont également montré que le cuivre et l'aluminium sont les deux éléments principaux ayant précipité durant la mise en contact des deux phases.

Summary

In this present work, the use of glycine as a complexing agent for copper found in secondary resources is studied. Glycine leaching of metallic copper from electric and electronic cable residues was carried out through various experimental tests. A study of operational parameters showed that the increase of temperature and initial free glycine concentration, as well as the addition of ammonia to the leaching system had a positive impact on the extraction kinetics and final copper yield. Glycine's capacity as a leaching agent of copper from secondary resources was then compared with sulfuric acid, with an industrial perspective. Results showed that some of the major perks of using glycine over sulfuric acids were its selectivity towards copper and low hydrogen co-production, but that its high purchasing price and major filtration issues caused by the alkaline leaching conditions constituted major roadblocks regarding its large-scale industrial use.

Solvent extraction tests were also carried out using the leachates produced during the first part of this work in order to determine its feasibility. Phase separation and crud formation issues were rapidly observed, and a study of various operating parameters such as a prefiltration or a variation of the pH of the leach solution highlighted a precipitation reaction caused by a sudden change in pH during the copper extraction as the main cause. Results also showed that copper and aluminium were the two main elements that precipitated during the contacting of the two phases.

Table des matières

Introduction	1
Objectifs	3
1 Contexte	4
1.1 Ressources secondaires et hydrométallurgie circulaire	4
1.1.1 Économie circulaire	4
1.1.2 Hydrométallurgie des ressources secondaires	5
1.2 Système cuivre-glycine	6
1.2.1 Cuivre	6
1.2.2 Complexation cuivre-glycine	7
1.3 Extraction par solvant	9
2 État de l'art	14
2.1 Technologies existantes	14
2.1.1 Pyrométallurgie des ressources secondaires	14
2.2 Technologies émergentes	15
2.2.1 Lixiviation des ressources secondaires par l'acide sulfurique	15
2.2.2 Biolix	16
2.2.3 Défis associés	19
2.2.4 Technologies alternatives	20
2.3 Littérature	22
2.3.1 Lixiviation du cuivre par la glycine	22
2.3.2 Extraction par solvant	27
3 Programme expérimental	30
3.1 Lixiviation	30
3.1.1 Variation de paramètres	30
3.1.2 Paramètres mesurés	32
3.1.3 Récapitulatif	33
3.2 Extraction par solvant	34
4 Matériel et méthodes	36
4.1 Échantillonnage	36
4.1.1 Échantillons produits	38
4.2 Lixiviation	39
4.2.1 Matériel	39
4.2.2 Méthodes	42
4.3 Extraction par solvant	45
4.3.1 Matériel	45
4.3.2 Méthodes	46

TABLE DES MATIÈRES

4.4	Compatibilité chimique du matériel	47
4.5	Analyse des solutions et résidus solides	48
4.5.1	ICP-OES	48
4.5.2	XRF	50
5	Résultats et discussions	52
5.1	Lixiviation	52
5.1.1	Influence de la concentration initiale en glycine	52
5.1.2	Influence du pourcentage de solides	57
5.1.3	Influence du temps de résidence	60
5.1.4	Influence du pH	62
5.1.5	Influence de la température	65
5.1.6	Ajout de NH ₃	67
5.1.7	Impact de la formation de mousse	69
5.1.8	Impact de la filtration	70
5.1.9	Teneur en oxygène dissous	72
5.1.10	Comparaison avec Biolix	72
5.1.11	Conclusions	74
5.2	Extraction par solvant	74
5.2.1	Cas de base	75
5.2.2	Essais avec d'autres extractants	77
5.2.3	Filtration de la PLS	78
5.2.4	Variation du pH	79
5.2.5	Emploi de PLS synthétiques	81
5.2.6	Conclusions	83
6	Conclusions et perspectives	84
6.1	Conclusions	84
6.2	Perspectives	86
	Annexes	88
	Bibliographie	106

Table des figures

1.1	Représentation conceptuelle de l'économie circulaire	5
1.2	Les 12 principes de l'hydrométallurgie circulaire	6
1.3	Structure de la molécule de glycine	8
1.4	Diagramme de distribution des différentes formes de la glycine en fonction du pH à température et pression ambiantes	8
1.5	Structure moléculaire des différentes formes que peut prendre la glycine avec pKas des différents couples acide-base	8
1.6	Extraction du cuivre par l'extractant Acorga P.5000 en fonction du pH à l'équilibre	10
1.7	Représentation schématique d'une étape d'extraction par solvant et de l'équipement utilisé	11
1.8	Représentation schématique d'un diagramme de McCabe-Thiele pour un procédé d'extraction par solvant à contre-courant	12
1.9	Représentation schématique des boucles de lixiviation, d'extraction par solvant, et d'électrolyse typiques d'un procédé hydrométallurgique du cuivre	13
2.1	Diagramme de Pourbaix du système Cu-S-O-H ₂ O	15
2.2	Schéma simplifié de la flowsheet globale de Biolix, avec les boucles de lixiviation, extraction par solvant, et électrolyse (schéma réalisé par COMET Traitements)	17
2.3	Aperçus des cellules d'électrolyse (gauche) et des plaques de cuivres (droite) à la fin du procédé Biolix (COMET Traitements)	18
2.4	Diagramme de phase du CO ₂ , avec la zone supercritique à haute pression et température	21
2.5	Diagramme de Pourbaix du système cuivre-glycine	23
2.6	Influence de la concentration en glycine sur l'extraction du cuivre à partir de PCBs broyées	24
2.7	Fractions des différentes espèces de glycine et d'ammoniaque présentes en solution aqueuse selon le pH	26
2.8	Diagrammes de Pourbaix des systèmes (a) Glycine-cuivre, et (b) Glycine - cuivre - ammoniac	26
4.1	Représentation schématique de la méthode d'échantillonnage par quartage	37
4.2	Représentation schématique de la méthode d'échantillonnage par séparation au diviseur à rifles	37
4.3	Lot initial de matière avant la mise à l'étuve et l'échantillonnage	38
4.4	Équipement utilisé pour la lixiviation	41
4.5	Équipement utilisé pour la filtration : Entonnoir contenant le filtre papier, Erlenmeyer de récolte, tube relié à un récipient tampon (arrière-plan), et pompe (hors image)	41
4.6	exemple typique d'organisation d'un bilan métallurgique après un test de lixiviation (test 2.4)	43
4.7	exemple typique d'évolution des taux d'extraction des différents métaux lors d'un test de lixiviation (test 2.4)	45
4.8	Équipement utilisé pour les tests d'extraction par solvant	46
4.9	Extraction du cuivre à partir d'une PLS	47

4.10	Dés extraction du cuivre à partir d'un organique chargé	47
4.11	Diagramme des niveaux d'énergie du plomb	50
5.1	Impact de différents ratios molaires Gly/Cu initiaux sur l'extraction du cuivre	52
5.2	Évolutions de l'oxygène dissous relatif et du potentiel rédox lors du test 1.2 (<i>Gly/Cu</i> = 4,41)	54
5.3	Évolutions de l'oxygène dissous relatif et du potentiel rédox lors du test 2.1 (<i>Gly/Cu</i> = 5,20)	54
5.4	Effet de Gly/Cu sur la lixiviation de différents métaux après 24h de test	55
5.5	Fraction des différentes espèces possibles de magnésium en milieu alcalin et en présence de glycine	57
5.6	Fraction des différentes espèces possibles de zinc en milieu alcalin et en présence de glycine	57
5.7	Impact du pourcentage de solides sur l'extraction du cuivre en maintenant <i>Gly/Cu</i> constant	58
5.8	Effet du pourcentage de solides sur la lixiviation de différents métaux après 24h de test	59
5.9	Impact du temps de résidence sur l'extraction du cuivre	60
5.10	Effet du temps de résidence sur la lixiviation de différents métaux après 24h de test	61
5.11	Évolutions du pH et du volume de NaOH durant le test 2.5	62
5.12	Diagramme de Pourbaix du système Aluminium-Glycine	62
5.13	Impact du pH sur l'extraction du cuivre	63
5.14	Effet du pH sur la lixiviation de différents métaux après 24h de test	64
5.15	Impact de la température sur l'extraction du cuivre	65
5.16	Évolution de la fraction molaire de l'ion glycinat Gly^- à températures ambiante et élevée	65
5.17	Effet de la température sur la lixiviation de différents métaux après 24h de test	66
5.18	Impact de l'ajout d'ammoniaque sur l'extraction du cuivre	67
5.19	Effet de l'ajout d'ammoniaque sur la lixiviation de différents métaux	68
5.20	Production de mousse et formation de dépôts de matière fine sur les parois du réacteur durant les tests	70
5.21	Dépôts de matières fines après retrait de la mousse en fin de test	70
5.22	Séparation des phases après cinq minutes de décantation	75
5.23	Aqueux après une heure de décantation et une séparation de l'organique	75
5.24	Bilan récapitulatif de l'extraction des différents métaux lors du test 3.0	76
5.25	Phases séparées après un essai d'extraction par solvant avec l'Acorga comme extractant	78
5.26	Phases séparées après un essai d'extraction par solvant avec l'Aliquat 336 comme extractant	78
5.27	Séparation des phases après environ cinq minutes de décantation lorsque la PLS est pré-filtrée	79
5.28	Bilan récapitulatif de l'extraction des différents métaux lors du test 3.6	79
5.29	Séparation des phases après environ cinq minutes de décantation lorsque le pH initial de la PLS est égal à 11	80
5.30	Séparation des phases après environ trente minutes de décantation lorsque le pH initial de la PLS est égal à 11	80
5.31	Bilan récapitulatif de l'extraction des différents métaux lors du test 3.3	80
5.32	Séparation des phases lors de l'extraction par solvant à partir d'une solution synthétique de glycinat de cuivre	81
5.33	Séparation des phases lors de l'extraction par solvant à partir d'une solution synthétique d'aluminium et de glycinat de cuivre	81
5.34	Bilan récapitulatif de l'extraction des différents métaux lors du test 3.4 (PLS synthétique sans impuretés)	82
5.35	Raffinat et crud après un temps de décantation de plus d'une heure	82
5.36	Diagramme de Pourbaix du système Al-Glycine- SO_4	82
6.1	Bilan métallurgique relatif au test 1.1 (Cas de base)	88
6.2	Bilan métallurgique relatif au test 1.2 (Variation de <i>Gly/Cu</i>)	89

6.3	Bilan métallurgique relatif au test 2.0 (Variation de <i>Gly/Cu</i>)	90
6.4	Bilan métallurgique relatif au test 2.1 (Variation de <i>Gly/Cu</i>)	91
6.5	Bilan métallurgique relatif au test 2.2 (Ajout de <i>NH₃</i>)	92
6.6	Bilan métallurgique relatif au test 2.3 (Ajout de <i>NH₃</i>)	93
6.7	Bilan métallurgique relatif au test 2.4 (Variation du pourcentage de solides)	94
6.8	Bilan métallurgique relatif au test 2.6 (Variation de la température)	95
6.9	Bilan métallurgique relatif au test 2.7 (Variation du pH)	96
6.10	Évolution des rendements d'extraction pour chaque métal lors du test 1.1 (Cas de base)	97
6.11	Évolution des rendements d'extraction pour chaque métal lors du test 1.2 (Variation de <i>Gly/Cu</i>)	97
6.12	Évolution des rendements d'extraction pour chaque métal lors du test 2.0 (Variation de <i>Gly/Cu</i>)	97
6.13	Évolution des rendements d'extraction pour chaque métal lors du test 2.1 (Variation de <i>Gly/Cu</i>)	97
6.14	Évolution des rendements d'extraction pour chaque métal lors du test 2.2 (Ajout de <i>NH₃</i>)	98
6.15	Évolution des rendements d'extraction pour chaque métal lors du test 2.3 (Ajout de <i>NH₃</i>)	98
6.16	Évolution des rendements d'extraction pour chaque métal lors du test 2.4 (Variation de % <i>Sol.</i>)	98
6.17	Évolution des rendements d'extraction pour chaque métal lors du test 2.5 (Variation de <i>t_r</i>)	98
6.18	Évolution des rendements d'extraction pour chaque métal lors du test 2.6 (Variation de la température)	99
6.19	Évolution des rendements d'extraction pour chaque métal lors du test 2.7 (Variation du pH)	99
6.20	Évolution du pH et du volume de base ajouté lors du test 1.1 (Cas de base)	99
6.21	Évolution du niveau relatif d'oxygène dissous lors du test 1.1 (Cas de base)	99
6.22	Évolution du pH et du volume de base ajouté lors du test 1.2 (Variation de <i>Gly/Cu</i>)	100
6.23	Évolution du potentiel oxydo-réducteur et du niveau relatif d'oxygène dissous lors du test 1.2 (Variation de <i>Gly/Cu</i>)	100
6.24	Évolution du pH et du volume de base ajouté lors du test 2.0 (Variation de <i>Gly/Cu</i>)	100
6.25	Évolution du potentiel oxydo-réducteur et du niveau relatif d'oxygène dissous lors du test 2.0 (Variation de <i>Gly/Cu</i>)	100
6.26	Évolution du pH et du volume de base ajouté lors du test 2.1 (Variation de <i>Gly/Cu</i>)	100
6.27	Évolution du potentiel oxydo-réducteur et du niveau relatif d'oxygène dissous lors du test 2.1 (Variation de <i>Gly/Cu</i>)	100
6.28	Évolution du pH et du volume de base ajouté lors du test 2.2 (Variation de <i>NH₃/Cu</i>)	101
6.29	Évolution du potentiel oxydo-réducteur et du niveau relatif d'oxygène dissous lors du test 2.2 (Variation de <i>NH₃/Cu</i>)	101
6.30	Évolution du pH et du volume de base ajouté lors du test 2.3 (Variation de <i>NH₃/Cu</i>)	101
6.31	Évolution du potentiel oxydo-réducteur et du niveau relatif d'oxygène dissous lors du test 2.3 (Variation de <i>NH₃/Cu</i>)	101
6.32	Évolution du pH et du volume de base ajouté lors du test 2.4 (Variation de % <i>Sol.</i>)	101
6.33	Évolution du potentiel oxydo-réducteur et du niveau relatif d'oxygène dissous lors du test 2.4 (Variation de % <i>Sol.</i>)	101
6.34	Évolution du pH et du volume de base ajouté lors du test 2.5 (Variation de <i>t_r</i>)	102
6.35	Évolution du potentiel oxydo-réducteur et du niveau relatif d'oxygène dissous lors du test 2.5 (Variation de <i>t_r</i>)	102
6.36	Évolution du pH et du volume de base ajouté lors du test 2.6 (Variation de la température)	102
6.37	Évolution du potentiel oxydo-réducteur et du niveau relatif d'oxygène dissous lors du test 2.6 (Variation de la température)	102
6.38	Évolution du pH et du volume de base ajouté lors du test 2.7 (Variation du pH)	102

6.39 Évolution du potentiel oxydo-réducteur et du niveau relatif d'oxygène dissous lors du test
2.7 (Variation du pH) 102

Liste des tableaux

1.1	Minéraux cuprifères les plus importants	7
1.2	Table des différents complexes cuivre-glycine formables avec leurs constantes de stabilité à température et pression ambiantes	9
3.1	Tableau récapitulatif des tests de lixiviation et de leurs paramètres	33
3.2	Tableau récapitulatif des tests d'extraction par solvant et de leurs paramètres	35
4.1	Composition en éléments métalliques par analyse préliminaire du lot de matière utilisé pour les tests de lixiviation	38
4.2	Tableau récapitulatif des échantillons générés et utilisés lors de chaque test de lixiviation	39
4.3	Composition en éléments métalliques du lot de matière utilisé pour les tests de lixiviation, calculée sur base d'une moyenne arithmétique de celles des flux de matières sortants	39
4.4	Table reprenant la compatibilité chimique de l'équipement avec les solutions utilisées durant ce travail	48
5.1	Conversion des ratios molaires Gly/Cu en ratios molaires Gly ⁻ /Cu _i pour les quatre premiers tests de lixiviation	53
5.2	Sélectivités du cuivre par rapport aux autres métaux en fonction de Gly/Cu _i	56
5.3	Résumé de la consommation des réactifs et de la production d'impuretés par tonne de matière traitée	56
5.4	Sélectivités du cuivre par rapport aux autres métaux en fonction du pourcentage de solides	59
5.5	Résumé de la consommation des réactifs et de la production d'impuretés par tonne de matière traitée	60
5.6	Sélectivités du cuivre par rapport aux autres métaux en fonction du temps de résidence	62
5.7	Sélectivités du cuivre par rapport aux autres métaux en fonction du temps de résidence	64
5.8	Résumé de la consommation des réactifs et de la production d'impuretés par tonne de matière traitée	64
5.9	Sélectivités du cuivre par rapport aux autres métaux en fonction de la température	66
5.10	Résumé de la consommation des réactifs et de la production d'impuretés par tonne de matière traitée en fonction de la température	67
5.11	Sélectivités du cuivre par rapport aux autres métaux en fonction du temps de résidence	68
5.12	Résumé de la consommation des réactifs et de la production d'impuretés par tonne de matière traitée en fonction de la quantité d'ammoniaque ajoutée	69
5.13	Composition métallique des résidus fin récoltés sur les filtres lors des tests 2.2 et 2.3	71
5.14	Composition métallique de la matière solide accumulée sur le filtre après filtration au micropore du raffinat	76

Introduction

La société de consommation dans laquelle nous vivons actuellement est basée sur un système de croissance économique perpétuelle qui nécessite une quantité toujours croissante de ressources, qu'elles soient matérielles, énergétiques ou humaines. L'une des ressources matérielles sur laquelle notre société repose est sans équivoque le cuivre, métal non-ferreux que l'on retrouve en abondance dans le sous-sol de notre planète. En effet, le cuivre possède de remarquables qualités en matière de conductivité thermique et surtout électrique [1], ce qui en fait le composant le plus important de tout système électrique et électronique. Nos besoins en cuivre ne cessent d'augmenter afin d'alimenter cette croissance voulue comme infinie, puisque ces systèmes constituent à bien des égards une des bases sur lesquelles notre société s'est construite depuis maintenant plus de 150 ans. Cependant, les méthodes de productions du cuivre reposent depuis toujours sur l'extraction minière, une industrie très polluante et génératrice de grandes quantités de déchets. Un des enjeux majeurs de notre société actuelle est donc de trouver des façons de recycler les métaux, et plus particulièrement le cuivre afin de pouvoir soutenir cette croissance continue sans pour autant épuiser les ressources disponibles sur notre planète.

Dans ce contexte de recyclage du cuivre, l'exploitation de ce que l'on appelle les *ressources secondaires* (pour les différencier des *ressources primaires*) est un domaine relativement émergent et fortement lié au concept d'économie circulaire. Ces différents principes consistent à exploiter les flux de matériaux usagés et en fin de vie et d'en extraire les éléments qui pourraient être réutilisés pour leur donner une seconde vie (voire une troisième, quatrième, etc... si leurs propriétés le permettent, comme pour les plastiques, par exemple). Dans le cas des métaux, on parle surtout de la *mine urbaine*. Le terme désigne la récupération de matière premières à partir d'objets électroménagers et électroniques usagés afin de fournir une alternative écologique à l'exploitation des ressources primaires et ainsi donner une seconde vie aux éléments recyclés. Ce terme s'applique à un très grand nombre d'objets comme les cartes électroniques (provenant de smartphones, ordinateurs ou autres circuits électroniques), les câbles électriques, ou encore les panneaux photovoltaïques. Le concept de mine urbaine s'applique aussi dans de nombreux domaines, tels que l'électronique, l'automobile, ou encore la construction.

Outre les métaux précieux (Au, Ag, Pt, Pd, etc...), le cuivre est également une priorité dans l'exploitation de la mine urbaine en raison de sa relative abondance (dû à son utilisation massive) et de son prix relativement avantageux par rapport à d'autres métaux récupérables comme l'aluminium ou le fer. Il existe deux routes principales d'exploitation du cuivre issu des ressources secondaires, toutes deux fondées sur des principes de métallurgie extractive initialement mises au point pour les ressources primaires : la *pyrométallurgie*, et l'*hydrométallurgie*. La *pyrométallurgie* utilise des méthodes pyrotechniques pour séparer les métaux d'intérêt des autres matériaux constitutifs des ressources exploitées. L'alternative est l'*hydrométallurgie*, qui repose sur des méthodes chimiques comme la mise en solution (ou lixiviation) et l'extraction par solvant pour extraire et purifier les métaux d'intérêt.

Ces deux procédés sont actuellement utilisés dans l'exploitation des ressources secondaires, avec une prédominance de la pyrométallurgie en raison de sa plus grande capacité de traitement. Cependant, l'inconvénient majeur de cette technique est son aspect énergivore et la production de gaz à effet de serre que les traitements thermiques à haute température engendrent. L'hydrométallurgie dans le recyclage est en

revanche un domaine relativement émergeant au point de vue industriel, mais offre une alternative moins consommatrice d'énergie et permet de traiter des matières plus pauvres en métaux.

Actuellement, au niveau industriel, la lixiviation du cuivre issu des ressources secondaires se fait uniquement via l'utilisation d'acide sulfurique (H_2SO_4) en raison des rendements élevés atteignables avec ce composé chimique et son faible coût. L'acide sulfurique présente cependant des risques élevés pour l'homme et l'environnement en termes de toxicité, et son emploi dans la lixiviation du cuivre nécessite en outre des conditions de température et pression relativement hautes. Récemment, des chercheurs se sont penchés sur des méthodes alternatives de lixiviation du cuivre, notamment par la glycine, afin de pallier à ces problèmes et offrir une alternative plus respectueuse de l'environnement. En effet, la glycine, l'acide aminé le plus simple, est capable d'agir comme un agent chélatant pour le cuivre cuprique (Cu^{2+}). Ceci permet donc, par l'intermédiaire d'une réaction d'oxydation, de lixivier le cuivre métallique (Cu^0). L'avantage principal de la lixiviation du cuivre par la glycine avancé par la littérature est qu'elle peut efficacement avoir lieu à température et pression ambiante, ce qui réduit fortement les besoins énergétiques d'un procédé de traitement de ressources secondaires par cette méthode comparativement à la lixiviation à l'acide sulfurique. De plus, contrairement à l'acide sulfurique, la glycine, n'est dangeureuse ni pour l'homme ni pour l'environnement, puisqu'il s'agit d'un acide aminé, famille de composés retrouvés naturellement dans la plupart des organismes vivants.

Ce travail constitue donc une continuation des recherches menées sur ce sujet, et cherche à offrir une perspective industrielle quant à l'utilisation de cette nouvelle méthode dans le traitement du cuivre issu des ressources secondaires.

Objectifs

Chaque chapitre de ce travail est divisé en deux parties principales, qui reflètent les deux campagnes de tests expérimentaux qui ont été menées durant les recherches. La première partie est consacrée à la lixiviation du cuivre provenant des ressources secondaires. L'objectif principal des tests réalisés dans cette partie est de déterminer les conditions opératoires idéales permettant d'obtenir les meilleures performances possibles lors de la lixiviation du cuivre par la glycine en conditions alcalines. Différents paramètres ont été modifiés à chaque test de lixiviation afin de cibler les conditions expérimentales favorables ou défavorables au processus, et pour quantifier l'impact de leur variation. Les résultats de chaque test sont regroupés dans un *bilan métallurgique*, qui donne les compositions en métaux des flux de matière entrants et sortants, et permet de calculer le rendement d'extraction pour chaque métal présent dans la matière lixiviée.

La seconde partie de ce travail se concentre sur l'étape qui suit la lixiviation dans un procédé typique d'hydrométallurgie, l'extraction par solvant (fréquemment abrégée en "SX", pour *Solvent Extraction*). Cette étape de concentration et de purification est essentielle et est logiquement influencée par la lixiviation qui intervient en amont. L'objectif de cette section du travail est donc de déterminer non seulement la faisabilité mais aussi le comportement de l'extraction par solvant à partir de solutions concentrées de complexes cuivre-glycine. Les tests réalisés pour cette section ont pour objectif de déterminer s'il est non seulement possible, mais aussi avantageux de réaliser une extraction par solvant en aval d'une lixiviation du cuivre par la glycine.

L'ensemble de ce travail a comme vision une potentielle implémentation industrielle de ce procédé, et cherche à en discuter la faisabilité.

Chapitre 1

Contexte

Ce chapitre fournit le contexte général dans lequel ce travail s'inscrit, et fournit les informations nécessaires à la compréhension de son contenu général.

1.1 Ressources secondaires et hydrométallurgie circulaire

1.1.1 Économie circulaire

Notre société est basée sur l'utilisation sans compter des ressources de notre planète afin de soutenir une croissance voulue comme perpétuelle et sans limite, et qui sert de moteur à l'économie. Cependant, les ressources de la Terre ne sont pas infinies. Chaque année, le jour du dépassement (*Earth Overshoot Day*), date à partir de laquelle l'homme, par son exploitation des ressources, a épuisé tout ce que la Terre est capable de régénérer en un an, avance de quelques jours [2] [3]. Cela signifie que l'homme utilise un peu plus vite chaque année les ressources que notre planète aura théoriquement pris un an à produire. Notre vitesse de consommation va donc à une allure de plus en plus effrénée, et est clairement supérieure à celle à laquelle la Terre est capable de suivre. C'est dans ce contexte d'épuisement des ressources qu'intervient le concept d'*économie circulaire*. Le principe fondamental de ce modèle économique consiste à réutiliser ce que l'on consomme, et à limiter au maximum la production de déchets inutilisables (que l'on appelle *résiduels*). Cette réutilisation des déchets se fait par récupération, recyclage, réparation, et parfois valorisation énergétique selon les cas. Par ces opérations, les déchets regagnent une seconde vie, et peuvent alors être réutilisés comme ressources [4]. Les ressources utilisées dans ce processus de réutilisation/recyclage sont qualifiées de *secondaires*, par opposition aux ressources *primaires*, qui proviennent de l'exploitation directe de ce que la Terre produit.



Figure 1.1 – Représentation conceptuelle de l'économie circulaire

Le recyclage des ressources secondaires constitue donc une méthode efficace contre l'épuisement des ressources terrestres, et si appliqué efficacement, permettrait aussi de soutenir la croissance économique dont notre société a besoin pour fonctionner. Une économie circulaire est en effet toujours capable de croître, mais cette croissance est beaucoup moins dépendante de l'exploitation de notre planète et la pression appliquée sur l'environnement est beaucoup moins importante. Les ressources secondaires constituent donc tout objet, matériau, déchet ou (co-)produit qui a atteint la fin de son cycle de vie, et qui n'est plus utilisé pour la fonction pour laquelle il a été extrait/produit/conçu. Ces éléments *secondaires* ne peuvent être qualifiés de *ressources* que s'il est possible de les utiliser pour leur redonner une seconde vie, ou du moins allonger leur cycle de vie. À l'heure actuelle, les ressources secondaires exploitées proviennent de deux grands domaines : la construction et la *mine urbaine*.

Dans le domaine de la construction, les principaux matériaux réutilisables sont les granulats et les bétons, qui constituent une grande proportion des déchets issus de la démolition d'un bâtiment. Par exemple, la commission européenne impose aux entreprises du bâtiment d'utiliser des matériaux recyclés à raison d'environ 60% de la masse de chaque nouvelle construction [5]. De plus, de nombreux éléments plus fins comme les terres et les cailloux sont aussi réutilisés dans l'aménagement des carrières, ou encore dans les sous-couches routières. En France, environ 70% des déchets provenant du secteur du bâtiment et de la construction sont recyclés [6].

La *mine urbaine* est l'ensemble des réserves en minéraux et métaux récupérables en milieu urbain. Les déchets exploitables de la mine urbaines sont par exemple les déchets électroménagers comme les machines à laver, laves-linges, et autres ferrailles, ou bien les déchets électroniques tels que les téléphones, ordinateurs ou télévisions. On qualifie l'ensemble de ces objets de notre vie courante d'"équipements électriques et électroniques" (ou EEE). Ceux-ci contiennent de nombreux métaux précieux (Au,Ag), semi-précieux (Cu,Ti) et de base (Fe, Al, Zn). Le concept de mine urbaine concerne donc directement ce travail puisque la matière première utilisée pour l'ensemble des tests de lixiviation provient de résidus de câbles électriques issus de nombreux objets électriques et électroménagers. La composition exacte de la matière utilisée durant ce travail est détaillée dans la section 4.1.

1.1.2 Hydrométallurgie des ressources secondaires

L'hydrométallurgie est une technique de métallurgie extractive par laquelle les métaux d'intérêt sont extraits de la matière première (généralement un minerai ou une ressource secondaire concentrée) par

mise en contact avec une solution aqueuse (d'où l'origine du préfixe "hydro-"). Cette étape de mise en solution est appelée "lixiviation", et son mécanisme de fonctionnement est de nature purement chimique. Les métaux d'intérêt sont solubilisés, et passent sous forme d'ions en solution. Cette solution, que l'on va dès lors qualifier de *Pregnant Leach Solution* (PLS), peut alors être traitée et les métaux qu'elle contient peuvent être extraits pour purification et élaboration du produit fini. De nombreuses techniques de séparation existent pour extraire les ions métalliques de la PLS, et l'une d'entre elles, l'extraction par solvant, sera décrite plus en détail plus loin dans ce chapitre.

Récemment, certains principes ont été élaborés pour inscrire l'hydrométallurgie dans la lignée de l'économie circulaire [7]. En effet, ces principes, si appliqués, pourraient rendre les procédés hydrométallurgiques presque entièrement circulaires, ce qui leur permettrait de ne consommer qu'un minimum de réactifs frais, et de ne produire qu'une faible quantité de déchets. On parle d'*hydrométallurgie circulaire*.

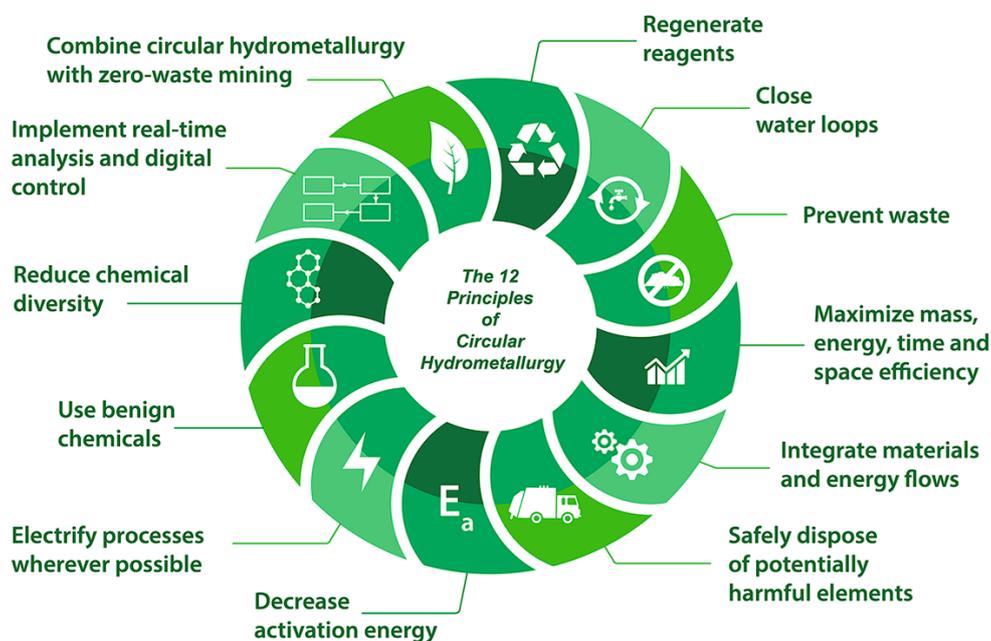


Figure 1.2 – Les 12 principes de l'hydrométallurgie circulaire

1.2 Système cuivre-glycine

1.2.1 Cuivre

Le cuivre est l'un des premiers métaux à avoir été connu de l'homme. Il s'agit du seul élément métallique (avec l'or) à ne pas prendre une teinte grise. Il a toujours été l'un des métaux les plus importants à travers l'Histoire, et est aujourd'hui le métal non-ferreux le plus exploité. La raison de cette importance provient exclusivement de ses propriétés physico-chimiques. En effet, à l'état pur, le cuivre est un matériau hautement malléable [1], ce qui en a fait un candidat idéal pour la manufacture d'outils et autres objets plus durables que la pierre ou le bois. De plus, le cuivre est capable de former des alliages avec de nombreux métaux. Par exemple, une grande famille d'alliages du cuivre est celle des bronzes, formés par association avec l'étain (Sn). Cet alliage a gagné une telle importance qu'une ère entière de l'histoire de l'humanité a été nommée après lui. Une autre famille importante d'alliages est celle des laitons, formés par association avec le zinc. Comme le Cu de haute pureté, ces matériaux sont facilement déformables à chaud comme à froid, raison pour laquelle ils ont été élaborés dès la Préhistoire. Outre ses propriétés mécaniques, le cuivre

a d'excellentes propriétés thermiques, avec par exemple une conductivité thermique de $385 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [8], ce qui en fait le métal conduisant le mieux la chaleur, à l'exception seulement de l'argent.

Cependant, la propriété de loin la plus intéressante du cuivre est sa capacité à transmettre le courant électrique. En effet, sa conductivité électrique est la plus élevée d'entre tous les éléments métalliques (à l'exception encore une fois de l'argent) [1].

Le cuivre existe dans un grand nombre de minéraux naturellement présents sous la surface de la Terre. Le cuivre est un élément typiquement chalcophile (qui a une affinité naturelle pour le soufre plus importante que pour l'oxygène), ce qui signifie que l'on trouve le cuivre fréquemment sous forme de sulfides comme la chalcopyrite, la bornite ou la chalcocite. Le tableau 1.1 (traduit et abrégé de [1]) rassemble certains des minéraux cuprifères les plus abondants sous la surface de la Terre :

Minéral	Formule	Contenu en Cu [%]	Système cristallin
Cuivre natif	Cu	≥ 99.92	cubique
Cuprite	Cu_2O	88.8	cubique
Ténorite	CuO	79.9	monoclinique
Chalcocite	Cu_2S	79.9	orthorhombique
Covellite	CuS	66.5	hexagonal
Bornite	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4/\text{Cu}_3\text{FeS}_3$	55.5-69.7	tétragonal
Malachite	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	57.5	monoclinique
Chalcopyrite	CuFeS_2	34.6	tétragonal

Tableau 1.1 – Minéraux cuprifères les plus importants [1]

Puisque le cuivre est un élément chalcophile, ses minerais sont souvent naturellement accompagnés d'autres minéraux sulfides comme la pyrite (FeS), la galène (PbS) ou la sphalérite (ZnS). D'autres métaux fréquemment retrouvés en association aux minéraux cuprifères sont l'antimoine (Sb) et l'arsenic (As) [1]. L'abondance relative du cuivre dans le sous-sol et son excellente conductivité électrique en font donc l'élément principal et incontournable de tous les circuits électriques et électroniques de notre société.

Pour ces raisons, les ressources secondaires comme les DEEEs (ou "déchets d'équipements électriques et électroniques") sont particulièrement riches en cuivre, et en constituent donc une source facile d'accès et particulièrement abondante. La récupération du cuivre à partir des ressources secondaires est donc un domaine en plein développement. Cependant, le désavantage des DEEEs est qu'ils associent de nombreux métaux avec le cuivre, ce qui rend son extraction sélective particulièrement complexe par comparaison aux ressources primaires. De plus on retrouve dans les ressources secondaires une multitude de combinaisons de métaux qui n'existent pas à l'état naturel, comme par exemple le cuivre et l'aluminium. Ceci donne lieu à des nouveaux défis qui ne sont pas rencontrés dans le domaine de l'exploitation minières.

Voir code

1.2.2 Complexation cuivre-glycine

La glycine est la molécule la plus simple de la famille des acides aminés, avec une fonction amine et une fonction acide carboxylique reliées par un atome de carbone complété par deux liaisons avec des atomes d'hydrogène. La glycine n'est pas toxique ni pour l'oeil, ni la peau ou les voies respiratoires (même en concentration élevée), ne présente aucun risque cancérigène, et est facilement biodégradable [9]. Elle ne présente non plus aucun risque d'explosion, et est stable dans un environnement soumis à la chaleur ; on n'observe une dégradation de sa structure qu'à partir de $235\text{-}240^\circ\text{C}$ [10]. Sa combustion peut produire des substances toxiques comme des NO_x , CO ou CO_2 .

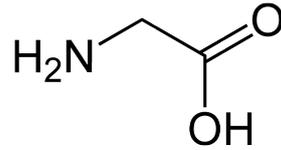


Figure 1.3 – Structure de la molécule de glycine

En milieu aqueux, la glycine peut prendre plusieurs formes et former des couples acides-base selon le pH de son environnement. La distribution des différentes espèces de la glycine en fonction du pH est montrée en figure 1.4 (générée avec le logiciel Medusa-Hydra) :

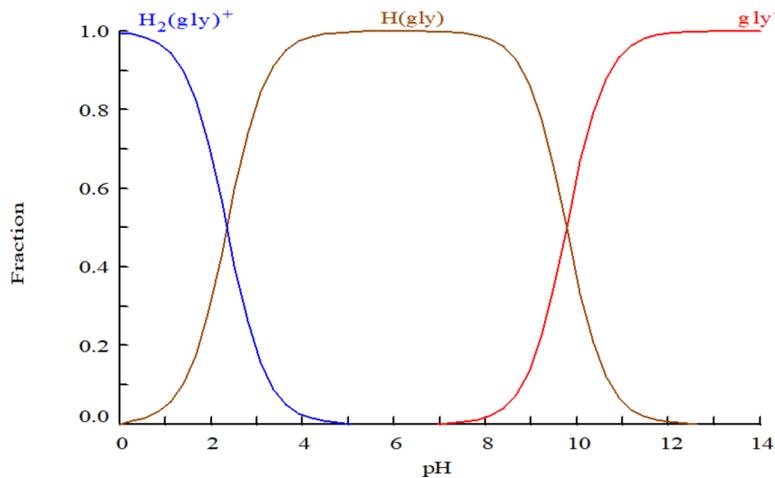


Figure 1.4 – Diagramme de distribution des différentes formes de la glycine en fonction du pH à température et pression ambiantes

La glycine peut donc prendre plusieurs formes selon le pH, avec un cation en milieu fortement acide, un zwitterion (une molécule à charge globale électriquement neutre, mais qui peut comporter des charges locales positives et négatives), et un anion en milieu fortement basique. Les pKas des différents couples acide-base que la glycine possède sont indiqués dans la figure 1.5 :

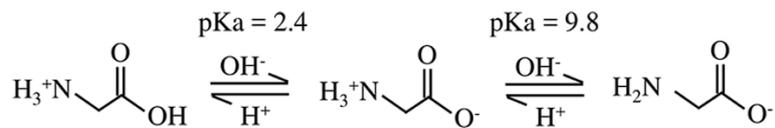


Figure 1.5 – Structure moléculaire des différentes formes que peut prendre la glycine avec pKas des différents couples acide-base [11]

Les différentes formes que la glycine peut prendre selon le milieu sont capables de réagir avec le cuivre pour former plusieurs complexes relativement stables en solution. Le tableau 1.2 liste les différents complexes possibles entre les différentes espèces de la glycine et le cuivre, ainsi que leurs constantes de stabilité [12] :

Complexe	Réaction	Log K
$Cu(Gly)_2$	$Cu^{2+} + 2NH_2CH_2COO^- \rightleftharpoons Cu(NH_2CH_2COO)_2$	15,64
$Cu(Gly)^+$	$Cu^{2+} + NH_2CH_2COO^- \rightleftharpoons Cu(NH_2CH_2COO)^+$	8,57
$Cu(Gly)_2^-$	$Cu^+ + 2NH_2CH_2COO^- \rightleftharpoons Cu(NH_2CH_2COO)_2^-$	10,1
$Cu(HGly)^{2+}$	$Cu(NH_2CH_2COO)^+ + H^+ \rightleftharpoons Cu(NH_3CH_2COO)^{2+}$	2,92

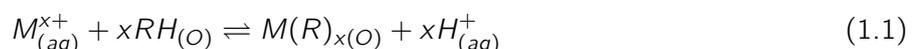
Tableau 1.2 – Table des différents complexes cuivre-glycine formables avec leurs constantes de stabilité à température et pression ambiantes [12]

On peut voir que le complexe le plus stable, déterminé par la constante de stabilité la plus élevée, est le complexe $Cu(Gly)_2$. Ce complexe est formé par l'association d'un ion de cuivre Cu^{2+} avec deux molécules de glycine sous leur forme anionique. Pour permettre une lixiviation du cuivre efficace, il convient donc de se situer dans une gamme de pH qui favorise le plus possible la formation d'ions glycinates Gly^- , c'est à dire au-dessus du deuxième pKa de la glycine ($pK_{a2} = 9,8$ sur la figure 1.5). L'état d'oxydation du cuivre dans les réactions de formation des différents complexes cuivre-glycine suggère aussi qu'il est nécessaire de se trouver dans un milieu oxydant lorsqu'on essaye de lixivier du cuivre métallique par la glycine. Ceci n'est en revanche pas nécessaire si on essaye de synthétiser le complexe $Cu(Gly)_2$ à partir d'espèces comme le sulfate de cuivre par exemple.

1.3 Extraction par solvant

En hydrométallurgie, l'extraction par solvant est une technique utilisée pour purifier et concentrer une solution initialement pauvre en métal d'intérêt et contaminée par des impuretés dont on souhaite se débarrasser. Par définition, l'extraction par solvant (parfois aussi appelée extraction *liquide-liquide*) est "l'extraction d'un composé depuis une solution liquide par mélange et contact intense avec un solvant liquide" [13]. En effet, lors de l'extraction par solvant, le composé d'intérêt est sélectivement transféré entre deux solutions immiscibles qui, après leur mise en contact, forment deux phases séparées en raison de leur différence de masse volumique. La solution initialement riche en composé d'intérêt est typiquement une solution aqueuse, et sera donc nommée *phase aqueuse* (parfois abrégée en *aqueux*) dans le reste de ce travail. Il s'agit de la phase "donneuse" en composé d'intérêt, celle qui va le transmettre à la phase "réceptrice" lors du transfert par contact entre les deux phases. Cette phase réceptrice est généralement une solution organique (dans un circuit de SX typique du domaine minier, il s'agit d'un dérivé du kérosène), et est appelée *phase organique* (parfois abrégée en *organique*). Sa masse volumique est plus faible que celle de l'eau, ce qui lui permet de remonter à la surface pour une récupération facilitée lorsque le transfert est terminé, tandis que la phase aqueuse s'accumule dans le fond.

Lorsque le mélange des phases est achevé et que celles-ci sont libres de se séparer gravimétriquement, la phase organique, qui a donc reçu le composé d'intérêt depuis la phase aqueuse, est appelée *organique chargé*. La phase aqueuse, appauvrie en composé d'intérêt à cause de son transfert vers l'organique, est appelée *raffinat*. Le transfert du composé d'intérêt a lieu grâce à une ou plusieurs substances appelées collectivement *extractant*. L'extractant est précautionneusement sélectionné pour sa capacité à capter le composé d'intérêt de manière à être sélectif par rapport aux autres substances dissoutes dans la phase aqueuse desquelles on souhaite le séparer. Il est également choisi de manière à être miscible avec la phase organique, mais pas avec la phase aqueuse, afin de pouvoir être séparé gravimétriquement de la première vers la seconde une fois le transfert du composé d'intérêt terminé. Le transfert du composé d'intérêt, qui est pratiquement toujours un métal dans le domaine de l'hydrométallurgie, se fait par réaction chimique avec l'extractant :



Où R est la molécule d'extractant, M est le métal que l'on cherche à extraire sélectivement, et x est son niveau d'oxydation dans la solution aqueuse. Cette réaction est un cas général, et il est possible que les

coefficients stoechiométriques varient selon le nombre d'oxydation x du métal M , et la charge électrique de l'extractant seul R . Le métal est présent en solution sous forme d'un ion, comme par exemple $\text{CuSO}_4(aq)$, ou $\text{Cu}(\text{Gly})_2(aq)$ dans le cas de ce travail. Cette réaction illustre bien le fait que l'extractant remplace le(s) ligand(s) du métal M et forme un complexe insoluble dans l'eau, ce qui fait passer le métal de la phase aqueuse vers la phase organique, qui devient de ce fait *chargée* en composé d'intérêt. Comme l'indique la réaction, ce transfert de composé d'intérêt est limité par un équilibre. Cet équilibre caractérise la "performance" d'une extraction par solvant via le *coefficient de distribution* D_M [14] :

$$D_M = \frac{[M]_{(O)}}{[M]_{(aq)}} \quad (1.2)$$

Où $[M]_{(O)}$ et $[M]_{(aq)}$ sont respectivement les concentrations totales dans les phases organique et aqueuse du métal que l'on cherche à extraire, lorsque son transfert a atteint l'équilibre. Une valeur élevée de D_M est recherchée et est généralement indicatrice de l'efficacité de l'extraction par solvant. L'équilibre du transfert est déterminé par une variété de paramètres, comme la concentration de la phase organique en extractant, la nature de celui-ci, le ratio O/A entre le volume de la phase organique et celui de la phase aqueuse, le pH et la température de cette dernière, etc... La capacité de l'extractant à extraire un composé varie également en fonction du pH atteint dans la solution lorsque le transfert est à l'équilibre, comme l'illustre la figure 1.6 :

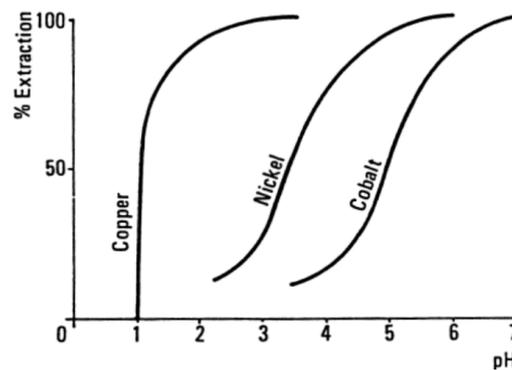


Figure 1.6 – Extraction du cuivre par l'extractant Acorga P.5000 en fonction du pH à l'équilibre [15]

Lorsque le transfert à l'équilibre n'est pas suffisant pour extraire la quantité désirée du composé d'intérêt de la phase aqueuse, il est possible de combiner plusieurs opérations séparées d'extraction par solvant en les mettant en série pour améliorer le transfert cumulatif à chaque nouvelle mise en contact entre les phases. Cependant, il arrive toujours un stade à partir duquel l'ajout d'une étape d'extraction par solvant supplémentaire au circuit n'est pas avantageuse car le transfert additionnel de composé d'intérêt qu'elle apporte ne justifie plus son coût d'installation et d'opération. En hydrométallurgie du cuivre, on trouve typiquement deux ou trois étapes consécutives d'extraction par solvant, selon la taille et la capacité de production du site industriel considéré. La figure 1.7 illustre l'équipement industriel utilisé pour une étape d'extraction par solvant :

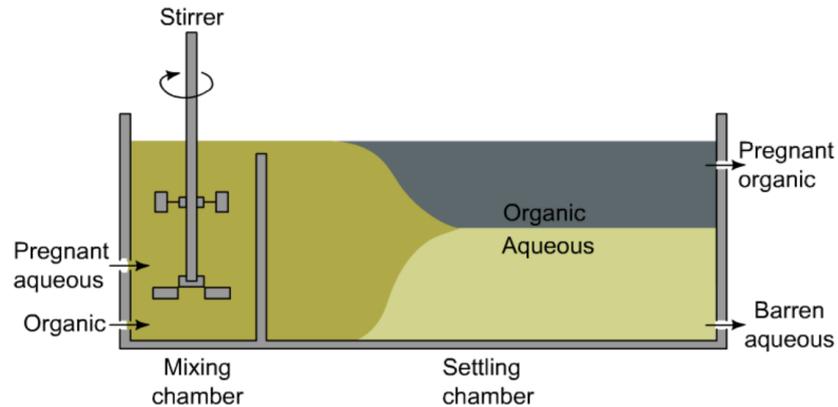


Figure 1.7 – Représentation schématique d'une étape d'extraction par solvant et de l'équipement utilisé

Une technique couramment utilisée au niveau industriel est l'opération en *contre-courant*, où la phase aqueuse, initialement riche en composé d'intérêt, traverse les étapes d'extraction par solvant placées en série dans le sens opposé à celui de la phase organique, qui s'enrichit à travers le circuit. L'opération à contre-courant fait un usage efficace de la différence de concentration entre les phases, qui est la force motrice derrière le transfert du composé d'intérêt [13]. Cette configuration, qui fait progresser les phases organique et aqueuse dans des sens opposés, assure qu'une différence de concentration existe toujours entre elles à chaque nouvelle étape dans laquelle elles participent, ce qui garantit un transfert de masse du composé d'intérêt. Pour réaliser l'opération à contre-courant, les équipements mixer-settler peuvent être placés en tête-bêche, de sorte à ce que la sortie d'un settler soit toujours face au mixer suivant. Une étape d'extraction par solvant dans une configuration à contre-courant est appelée *étage théorique*.

Pour déterminer le nombre d'étages théoriques nécessaires pour atteindre le transfert souhaité, on utilise les *diagramme de McCabe-Thiele*. Ces diagrammes mettent en relation la concentration en composé d'intérêt de la phase organique (en ordonnée) avec celle de la phase aqueuse (en abscisse). Le nombre d'étages théoriques est déterminé par une construction en escalier entre deux courbes dans ce diagramme. La première, appelée *isotherme d'extraction* ("Equilibrium line" sur la figure 1.8), est une représentation graphique des concentrations à l'équilibre des phases aqueuse et organique lorsque différents ratios O/A sont utilisés [16]. Cette courbe est déterminée expérimentalement en faisant plusieurs essais d'extraction par solvant en faisant varier à chaque fois le ratio O/A pour obtenir une série de points à partir desquels le reste de la courbe peut être tracée [17]. Il est important de noter que cet isotherme d'extraction n'est valable que pour la combinaison de conditions expérimentales spécifiques dans laquelle il a été déterminé. Si par exemple, l'extractant, ou bien le pH de la phase aqueuse venaient à être modifiés, alors un nouvel isotherme d'extraction devra être déterminé pour correspondre à la nouvelle situation.

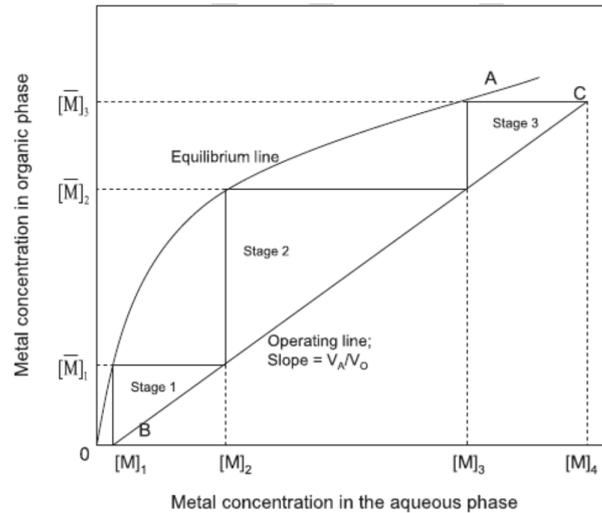


Figure 1.8 – Représentation schématique d'un diagramme de McCabe-Thiele pour un procédé d'extraction par solvant à contre-courant [18]

La deuxième courbe permettant de calculer le nombre d'étages théorique est la *ligne opératoire* ("operating line" sur la figure 1.8). Cette droite permet de contrôler le nombre d'étages théoriques nécessaires en faisant varier sa pente de valeur A/O . Ainsi, dans un circuit réel d'extraction par solvant à contre-courant, modifier la pente de la ligne opératoire implique de modifier le rapport entre les volumes de phase aqueuse et organique, ou plus exactement, entre leurs débits volumiques. La construction en escalier est donc inscrite entre ces deux lignes en prenant comme point de départ la concentration initiale de la phase aqueuse en composé d'intérêt, et comme point d'arrivée sa concentration désirée en sortie du circuit. Chaque "marche" d'escalier tracée sur le diagramme correspond à un étage théorique, et donc à une combinaison mixer - settler de décantation dans une installation industrielle réelle. Cette méthode permet également de connaître les concentrations de chaque phase à chaque étage du circuit modélisé.

Une fois que le composé d'intérêt est extrait sélectivement de la phase aqueuse et transféré vers l'organique, celui-ci doit être *désextraît* vers une nouvelle phase aqueuse propre et dépourvue d'impuretés afin d'obtenir une solution pure contenant uniquement ce composé. Pour cela, de nouvelles mises en contact sont effectués, cette fois-ci entre l'organique chargé, et une solution de acide de concentration très élevée. En effet, l'acidité très élevée de cette solution permet de déplacer l'équilibre de l'équation 1.1 vers la gauche, afin de dissocier la molécule d'organique de l'ion métallique. Ceci permet de sortir le composé d'intérêt de la phase organique, que l'on appelle *organique strippé*. Cet organique strippé est de nouveau prêt à extraire de nouvelles quantités de composé d'intérêt depuis la phase aqueuse impure initiale. La dés extraction permet donc le recyclage de l'organique. Ceci est avantageux car son prix est particulièrement élevé et la moindre perte doit être soigneusement évitée. Le dimensionnement d'un circuit de dés extraction à contre-courant s'effectue de la même manière que pour une extraction, mais en inversant les ordonnées et les abscisses sur le diagramme de McCabe-Thiele. La ligne opératoire a cette fois-ci une pente O/A .

Il est important d'ajouter brièvement que la présence de matière solide peut avoir des effets importants sur l'extraction par solvant par l'intermédiaire de la formation de crud. Lorsque deux phases non miscibles sont mises en contact par agitation, une émulsion se forme à leur interphase. Cependant la présence de particules solides fine peut stabiliser cette émulsion et former une substance appelée *crud*. la présence excessive de crud dans un circuit d'extraction par solvant peut causer une diminution du taux d'extraction du composé d'intérêt, des pertes de réactifs ou un entraînement important d'une phase dans l'autre même après leur séparation [19]. Il convient donc toujours de filtrer les solutions riches sortantes d'une lixiviation

afin d'en retirer les particules solides et de minimiser la formation de crud lors de l'extraction par solvant.

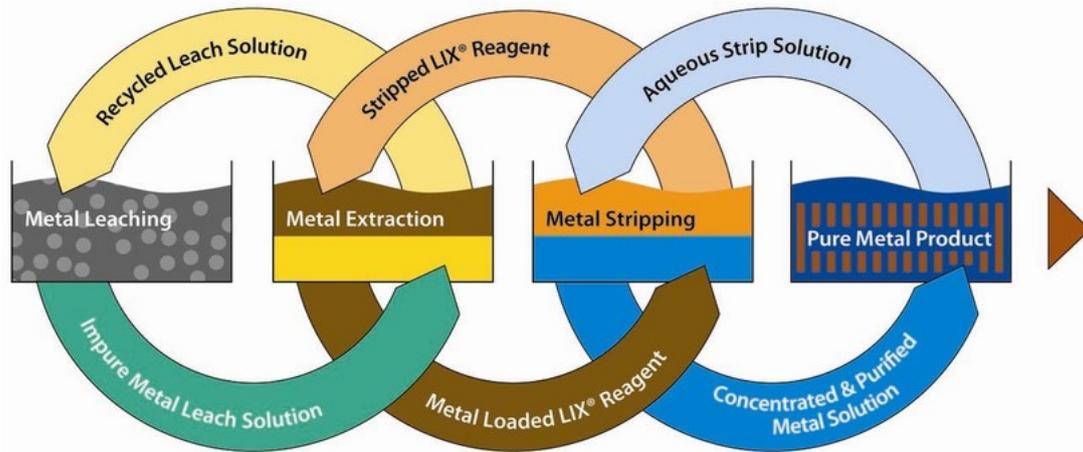


Figure 1.9 – Représentation schématique des boucles de lixiviation, d'extraction par solvant, et d'électrolyse typiques d'un procédé hydrométallurgique du cuivre

Dans l'hydrométallurgie du cuivre, l'extraction par solvant est une étape primordiale puisqu'elle permet d'isoler et concentrer le cuivre depuis une solution impure de lixiviation vers une solution pure prête à être envoyée vers l'électrolyse, où un cuivre métallique de très haute pureté peut être produit. En effet, l'électrolyse nécessite une solution très concentrée en ions pour que le courant électrique nécessaire à l'électrodéposition du cuivre sur les cathodes puisse se propager efficacement dans la cellule. De plus la présence d'impureté risquerait de contaminer le cuivre produit qui verrait alors sa pureté diminuer. Ces exigences sont remplies durant l'extraction par solvant, qui permet en outre de recycler la solution de lixiviation lors de la dés extraction. L'extraction par solvant est donc une technique de purification servant d'intermédiaire entre les étapes de lixiviation et d'électrolyse, comme l'indique la figure 1.9. Une application concrète de l'extraction par solvant dans le cas du cuivre est détaillée dans la section 2.2.2.

Chapitre 2

État de l'art

Cette section fait état des technologies actuellement utilisées à grande échelle pour le recyclage du cuivre issu de ressources secondaires, ainsi que des technologies émergentes dans le domaine. Une description est aussi faite de l'avancement actuel des recherches scientifiques sur la lixiviation du cuivre issu de ressources secondaire par la glycine, et sur son extraction par solvant à partir du complexe cuivre-glycine.

2.1 Technologies existantes

2.1.1 Pyrométallurgie des ressources secondaires

À l'heure actuelle, la pyrométallurgie est de loin la méthode la plus répandue pour traiter le cuivre issu des ressources secondaires. Le recyclage du cuivre par la pyrométallurgie est également un domaine connu et développé depuis des décennies. Pour ces raisons, cette partie ne se préoccupera que de résumer les activités et le fonctionnement des installations pyrométallurgiques de recyclage du cuivre.

Il est important de préciser également que la pyrométallurgie est un procédé qui ne traite que des matières contenant déjà une fraction élevée de cuivre. Pour cette raison, la matière entrante dans un procédé pyrométallurgique a déjà subi de nombreuses étapes de réduction de taille et de séparation par moyens mécaniques et physiques, comme par exemple le déchiquetage, la séparation électrostatique, etc... [20]. Ceci permet également de séparer la fraction non-métallique de la matière, qui consiste fréquemment de plastiques et de polymères [21]. Après son pré-traitement, le flux de débris concentré en cuivre, qui dans le cas des DEEEs peut contenir également du fer, de l'aluminium, du plomb et entre autres de l'étain, peut être reçu dans un procédé de pyrométallurgie tel quel [22]. L'étape de purification principale que subit le flux de matière est la fusion. Les débris métalliques de déchets riches en cuivre sont introduits dans un four à température très élevée. Les métaux sont fondus, et leur séparation dans différentes phases a lieu durant cette étape. Le fer et l'aluminium sont par exemple oxydés et finissent dans la scorie résiduelle, tandis que le plomb, l'étain et les métaux précieux sont récoltés dans une phase parente du cuivre. Dans certaines installations, comme à Umicore en Belgique, une lance est installée à l'intérieur du fourneau afin d'injecter de l'air enrichi en oxygène, un carburant et du coke dans le mélange fondu [23]. Le coke agit comme agent réducteur pour les métaux, tandis que le carburant peut être remplacé partiellement par la fraction de plastiques si l'installation dispose de système de traitement des produits de combustions émis. Ceci permet de réduire les besoins énergétiques de la fusion en utilisant les plastiques comme une source d'énergie secondaire.

À la fin du procédé de fusion, la phase enrichie en cuivre est coulée sous forme d'anodes, qui vont ensuite être purifiées et raffinées par électrolyse pour produire des plaques de cuivre d'une pureté très élevée. Les anodes dissoutes forment une boue enrichie en métaux précieux, comme par exemple les platinoïdes. Cette boue enrichie peut être récoltée et traitée pour le recyclage de ces métaux, avec un haut taux de

récupération (>90%) [22].

Le processus pyrométallurgique de fusion possède cependant certains désavantages. Par exemple, la fusion a ses limites lorsque des flux de matière hautement complexes comme des cartes électroniques (souvent abrégées en PCBs, pour *Printed Circuit Board*) sont traités, et les taux de recyclage des métaux qu'ils contiennent sont réduits. De plus, certaines substances nocives résultant de la combustion des déchets électroniques, comme les dioxines bromées ou chlorées, sont produites par émissions et relâchées dans l'atmosphère. Enfin, les procédés pyrométallurgiques ne suffisent pas à eux seuls à atteindre des produits finaux de très haute pureté en cuivre. Ils doivent donc être couplés à d'autres procédés de purifications supplémentaires comme l'hydrométallurgie et l'électrométallurgie [22].

2.2 Technologies émergentes

2.2.1 Lixiviation des ressources secondaires par l'acide sulfurique

L'acide sulfurique est un agent de lixiviation bien connu du cuivre. En effet, la lixiviation à l'acide sulfurique est une technique utilisée dans le domaine minier depuis des générations. Le diagramme de Pourbaix pour un système Cu - O - S - H₂O montre que le cuivre peut être lixivié pour des conditions légèrement acides pour les oxides de cuivre, et en présence d'un oxydant comme le Fe³⁺ ou l'oxygène O₂ pour les sulfures de cuivre [20].

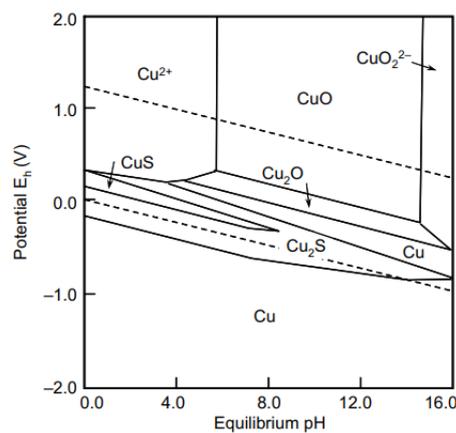


Figure 2.1 – Diagramme de Pourbaix du système Cu-S-O-H₂O

La technique de lixiviation des minéraux cuprifères la plus répandue dans l'industrie minière est la lixiviation *en tas*. Cette technique fonctionne par percolation de la solution de lixiviation à travers une masse de minerai à traiter et déposée sur une base imperméable (généralement des bâches de HDPE ou de PVC), et à récupérer la PLS par écoulement gravimétrique dans un collecteur. L'avantage de cette technique est qu'elle convient bien aux cinétiques de réaction assez lentes et aux matières premières pauvres en cuivres (jusqu'à 2%), et peut s'effectuer à bas coût car elle ne demande pratiquement aucune maintenance [20] [24]. À cause des temps de traitement parfois très longs, cette technique nécessite aussi de traiter de très grandes quantités de minerai pour la rendre économiquement viable.

Une autre méthode est d'effectuer la lixiviation en cuve agitée, mais celle-ci demande un plus grand coût opérationnel (OPEX) ainsi qu'un capital d'investissement (CAPEX) initial plus important, et ne permet de traiter que des volumes plus faibles. Il faut donc traiter des matières plus riches en cuivre comme les ressources secondaires pour rendre cette technique économiquement avantageuse. En effet, les cartes électroniques peuvent contenir jusqu'à 25% de cuivre en masse [11] [25], tandis que les résidus de câbles

électriques broyés peuvent en contenir entre 0.5 et 15 %. Comme l'acide sulfurique ne peut pas lixivier efficacement le cuivre à température ambiante [26] et sans l'aide d'un oxydant, il est nécessaire de chauffer le milieu et de le mettre sous pression. En effet, une température plus élevée permet d'augmenter le taux de réaction, ce qui mène à une cinétique améliorée, et permet d'atteindre de meilleurs taux d'extraction du cuivre [27] [28]. Élever la pression permet d'augmenter la pression partielle de l'oxygène, ce qui améliore donc sa solubilité dans l'eau. Ceci est formalisé par la loi d'Henry, qui établit à l'équilibre une relation directe entre la concentration d'un gaz dans un liquide, et sa pression partielle au-dessus de la surface de ce liquide :

$$C = k_H \frac{P}{P_a}$$

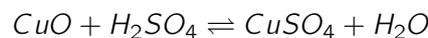
Où C est la concentration du gaz dans le liquide, k_H est une constante adimensionnelle, P est la pression partielle du gaz, et P_a est la pression atmosphérique. La lixiviation du cuivre en cuve agitée se fait donc à pression élevée pour augmenter la concentration en oxygène de la solution lixivante, et obtenir un rendement d'extraction du cuivre amélioré [29]. Ainsi, il est par exemple possible de lixivier la grande majorité du contenu en cuivre (<90%) et en aluminium des PCBs en 30 min lorsque l'on pressurise le milieu à 20 bar et qu'on le chauffe à 120°C [30]. La lixiviation par l'acide sulfurique peut donc être utilisée en cuve agitée pour le traitement des ressources secondaires, mais elle doit s'effectuer dans des conditions de températures et de pression élevées pour pouvoir garantir un temps de traitement faible et économiquement justifiable.

2.2.2 Biolix

Récemment, Biolix, une installation industrielle de recyclage du cuivre par traitement des ressources secondaires, a été construite sur le parc industriel de Strépy-Bracquégny. Cette usine traite principalement une fraction de résidus de câbles broyés avec une faible teneur en cuivre, et en produit des cathodes de haute pureté (teneur $\simeq 99.99\%$, souvent abrégée par la dénomination *4N*). Son fonctionnement basique est construit sur les mêmes principes que ceux utilisés dans le domaine minier. La matière entrante est d'abord introduite dans des réacteurs de lixiviation, où le cuivre, mais aussi d'autres impuretés comme l'aluminium, le fer ou le zinc passent en solution par réaction avec l'acide sulfurique. Le cuivre est d'abord oxydé par réaction avec l'oxygène contenu dans de l'air injecté à haute pression dans le réacteur :



Le cuivre, après avoir été oxydé, devient un ion de cuivre Cu^{2+} disponible et peut alors réagir avec l'acide sulfurique pour passer en solution sous forme de sulfate :



Comme mentionné précédemment, les conditions de réaction se font à température et pression élevées (généralement aux alentours de 80-100°C et 4-10 bar) afin d'améliorer la cinétique et de permettre un temps de résidence relativement court. Généralement, si on compte un débit de solution qui varie entre 6 et 10m³/h, et un volume réactionnel total de 120-150 m³, on a des temps de résidence compris entre 12 et 25h. De plus, le pourcentage de solides, qui représente le pourcentage massique de particules solides dans le volume total de réaction, est généralement d'environ 10-20% (selon la granulométrie et l'hydrodynamique du système d'agitation), ce qui assure une production suffisamment soutenue de cuivre recyclé. La PLS produite, chargée en cuivre et en impuretés, passe ensuite dans un crible qui extrait les particules grossières, et un filtre presse pour une séparation liquide-solide afin de retirer le plus de particules solides fines et d'obtenir une solution la plus claire possible.

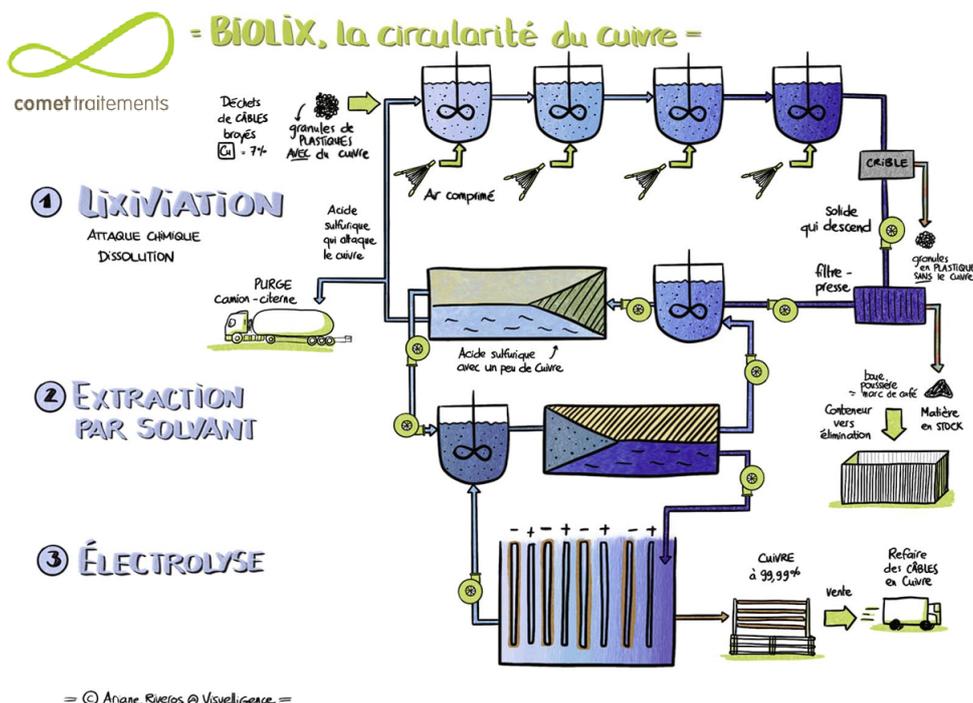
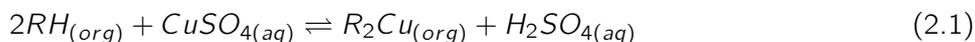


Figure 2.2 – Schéma simplifié de la flowsheet globale de Biolix, avec les boucles de lixiviation, extraction par solvant, et électrolyse (schéma réalisé par COMET Traitements)

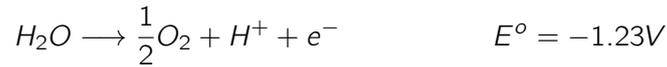
L'étape suivant la filtration dans le procédé Biolix est l'extraction par solvant. Comme expliqué précédemment (voir section 1.3), l'extraction par solvant permet de purifier et concentrer une solution riche en éléments d'intérêt. Dans le cas de Biolix, l'extraction du cuivre se fait en deux étapes, tandis que sa dés extraction (que l'on appelle parfois aussi *stripping*) s'effectue en une seule étape. Une étape de lavage est aussi ajoutée dans la boucle de recyclage de l'organique (située après la dés extraction dans son parcours) afin d'en retirer les impuretés avant qu'il ne reparte en extraction. Le diluant de la phase organique utilisé chez Biolix est un dérivé du kérosène sélectionné spécifiquement pour l'extraction par solvant du cuivre, tandis que l'extractant est un mélange de deux molécules sélectionnées respectivement pour l'extraction et la dés extraction. Le LIX 84-IC est un extractant spécifiquement conçu pour une haute performance d'extraction à partir de solutions aqueuses, tandis que le LIX 860N-IC est plus performant en dés extraction. La réaction d'extraction-stripping pour chacun de ces extractants est une réaction réversible de chélation :



Où *R* représente la molécule d'extractant. L'extractant utilisé chez Biolix est donc un mélange proche des 50%-50% v/v entre le LIX 84-IC et le LIX860N-IC afin de garantir des propriétés optimales d'extraction et de dés extraction du cuivre. La concentration en extractant de l'organique est généralement située autour de 20% à 30% v/v. L'équipement employé pour chaque étape de l'extraction par solvant est standardisé et est composé d'une cuve agitée (appelée *mixer*) dans laquelle les phases aqueuse et organique sont mises en contact par agitation très rapide. Ce contact très intime permet de maximiser la surface de contact entre les deux phases et favorise le transfert rapide des ions de cuivre entre la phase aqueuse et la phase organique. L'équipement d'extraction par solvant comporte aussi à chaque étape de mise en contact un bassin de décantation (appelé *settler*). Ceci permet, après la mise en contact des phases par le mixer, de les séparer par l'action d'une différence de masse volumique entre elles. Les deux phases sont ensuite collectées séparément dans des déversoirs dédiés. Ainsi, la boucle d'extraction par solvant permet donc de passer d'une solution impure de cuivre à environ 10-20 g/l à une solution purifiée contenant près de

35-45 g/l de cuivre.

Après l'étape d'extraction par solvant, la solution purifiée et concentrée est envoyée dans une cellule d'électrolyse. Cette étape du procédé permet d'extraire le cuivre de la solution en changeant son nombre d'oxydation et en le refaisant passer sous forme métallique. Le principe de base de l'électrolyse repose sur l'application d'une différence de potentiel électrique entre deux électrodes plongées dans une solution riche en ions appelée l'électrolyte. Ceci génère l'apparition d'un courant qui va forcer la décomposition de l'eau en oxygène et en protons, et générer des électrons libres à l'anode :



Les électrons libres vont alors passer au travers d'un circuit électrique et finir leur parcours dans la cathode, où ils seront consommés au contact de l'électrolyte. Les électrons libres vont participer à une réaction de réduction des ions présents en solution, et ceux-ci vont alors se déposer sous forme métallique à la surface de la cathode. Dans le cas de Biolix, où l'électrolyte est une solution de sulfates de cuivre ($CuSO_4$) et d'acide sulfurique, la réaction à la cathode est la suivante :



La molécule de cuivre métallique formée se dépose donc à la surface de la cathode, et va transmettre le courant électrique vers la solution d'électrolyte pour continuer la réaction avec d'autres ions Cu^{2+} encore en solution. On a ainsi avec le temps une couche de cuivre métallique d'épaisseur croissante qui se forme et vient recouvrir complètement la cathode originelle, tandis que la solution d'électrolyte s'appauvrit progressivement en Cu^{2+} . Les protons formés à l'anode vont aussi pouvoir réagir avec les ions sulfates produits à la cathode et ainsi régénérer l'acide sulfurique, qui pourra être réutilisé dans la boucle de SX pour la dés extraction de l'organique.



Figure 2.3 – Aperçus des cellules d'électrolyse (gauche) et des plaques de cuivres (droite) à la fin du procédé Biolix (COMET Traitements)

Un agent surfactant est aussi ajouté à la solution d'électrolyte, pour empêcher l'apparition de dendrites à la surface de la cathode. Ceci permet d'éviter que du cuivre métallique ne s'accumule progressivement aux mêmes endroits et puisse dans le pire des cas créer des court-circuits par contact avec l'anode. L'additif permet en outre de s'assurer que la surface de chaque cathode est bien lisse car il force la déposition de cuivre à se distribuer équitablement sur toute la surface. Un entraînement minimal d'organique dans l'électrolyte est aussi assuré lors du stripping pour éviter qu'il ne pollue les plaques de cuivre déposé, et

ne s'immisce entre celles-ci et les cathodes plongées dans la solution. En effet, cela peut provoquer un décollement prématuré des cathodes, ce qui peut mener à des court-circuits par contact avec l'anode. De plus, il est important que la solution d'électrolyte enrichi en sortie de SX contienne le moins d'impuretés possible, car celles-ci peuvent induire une consommation parasite de sulfates (ce qui empêcherait le renouvellement de l'acide sulfurique) et de courant électrique, et pourraient aussi venir contaminer les cathodes de cuivre.

Le poids des cathodes est mesuré en continu, et lorsqu'une limite définie généralement entre 30 et 40 kg par cathode est atteinte, celles-ci sont sorties de la cellule d'électrolyse. En effet, si on laisse la réaction se prolonger trop longtemps, les plaques de cuivre déposées finiraient par devenir trop lourdes et risqueraient de se décoller des cathodes alors qu'elles sont toujours plongées dans le bassin d'électrolyte. À leur sortie de la cellule d'électrolyse, les cathodes sont plongées dans un bain de nettoyage rempli d'eau propre et chauffé à environ 50-60°C. Ceci permet d'enlever la solution d'électrolyte à la surface des cathodes. Les plaques de cuivre déposées sont ensuite décollées manuellement des cathodes, et empilées pour emballage et livraison. Les cathodes sont quant à elles replongées dans la cellule d'électrolyse pour produire de nouvelles plaques de cuivre.

L'électrolyte appauvri en Cu^{2+} est évacué par un déversoir au bord de chaque cellule et est renvoyé vers le cycle de SX où il participe de nouveau à la dés-extraction du cuivre par contact avec l'organique chargé. On a donc à travers l'usine trois boucles principales de flux de matière recyclés :

- La boucle de lixiviation-extraction par solvant, dans laquelle l'acide sulfurique est consommé lors de la lixiviation du cuivre et d'autres impuretés, mais régénéré lors des deux étapes d'extraction du cuivre en SX. Ainsi, à la fin de l'extraction, le raffinat riche en H_2SO_4 est renvoyé au début de la boucle, à l'entrée des réacteurs de lixiviation. Une purge est ajoutée entre la sortie de la SX et l'entrée de la lixiviation pour permettre une vidange partielle des impuretés et les empêcher de s'accumuler dans la boucle.
- La boucle d'extraction par solvant, où la phase organique est enrichie en cuivre lors des deux étapes d'extraction, puis appauvrie lors de la dés-extraction. L'organique strippé peut être recyclé et réutilisé pour une nouvelle extraction du cuivre. L'organique peut ainsi parcourir la boucle d'extraction-dés-extraction de la SX pratiquement à l'infini. Les impuretés sont évacuées lors de l'étape de lavage de l'organique pour éviter qu'elles ne s'accumulent dans la boucle de SX.
- La boucle de SX-électrolyse, où l'électrolyte s'enrichit en Cu^{2+} (et son contenu en acide sulfurique diminue en conséquence) lors de la dés-extraction de l'organique, puis s'appauvrit lors de son passage dans les cellules d'électrolyse, où l'acide sulfurique est régénéré. L'électrolyte appauvri peut être directement renvoyé en SX pour une nouvelle dés-extraction du cuivre.

En somme, Biolix est donc une installation unique en son genre de production de cuivre 4N, et emploie les mêmes principes que dans le domaine de l'industrie minière, mais appliqués à l'exploitation de ressources secondaires plus riches en cuivre. Cette exploitation comporte aussi des défis exceptionnels de par son association à d'autres métaux, qui est propre à la nature même de la matière traitée.

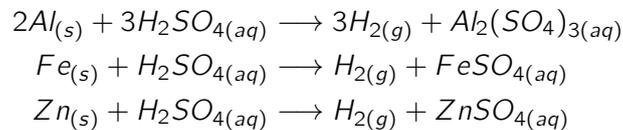
2.2.3 Défis associés

La lixiviation par l'acide sulfurique présente certains désavantages et difficultés à surmonter, malgré son efficacité prouvée. En effet, l'acide sulfurique concentré est classifié comme un produit toxique, peut provoquer des dégâts graves en cas de contacts avec les yeux ou la peau, et peut même provoquer la cécité. L'acide sulfurique est hautement corrosif pour les tissus humains, et peut perforer les organes internes en cas d'ingestion. De plus, les vapeurs d'acide sulfuriques sont toxiques et peuvent provoquer des difficultés respiratoires en cas d'inhalation (c'est pourquoi la salle d'électrolyse est la seule partie de l'usine Biolix où il est strictement obligatoire de porter un masque à gaz en permanence, puisque les cellules sont chauffées à 50-60°C et sont à ciel ouvert). De plus, l'acide sulfurique est susceptible de contaminer les

eaux souterraines, ce qui aurait un impact nocif sur l'environnement.

Selon la provenance et la nature des ressources secondaires traitées, l'association du cuivre avec d'autres métaux dans la matière traitée peut aussi poser des problèmes importants pour une installation industrielle. Par exemple, par rapport aux minerais cuprifères naturels, la présence accrue de calcium dans les résidus de câbles traités chez Biolix provoque l'apparition de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) lors de la lixiviation, qui peut venir s'accrocher et s'accumuler aux parois de l'équipement. Ceci est particulièrement problématique pour la tuyauterie de toute une section de l'usine, et aussi dans les espaces étroits comme les échangeurs de chaleurs shell-and-tubes ou à plaques. Le gypse forme des cristaux parfois très solides et résistants qui réduisent voire bloquent le passage des solutions, et peut se former à des endroits où il est très difficile de venir manuellement le retirer.

De plus, la présence d'aluminium, de fer et de zinc dans la matière traitée peut aussi poser des problèmes lors de la lixiviation, parce que leurs réactions avec l'acide sulfurique produit de l'hydrogène :



La production d'hydrogène gazeux lors de la lixiviation de ces métaux pose un problème important de sécurité. En effet, la limite inférieure d'inflammabilité de l'hydrogène, c'est-à-dire la concentration d'un milieu en hydrogène à partir de laquelle une déflagration est capable de se propager, est de seulement 4% v/v dans l'air à température et pression ambiantes. Cette limite est en outre amenée à être encore plus basse lorsque la température est élevée [31]. Pour limiter les risques d'explosion spontanée et de propagation d'une déflagration, le pourcentage de solide (qui correspond à la quantité de matière que l'on peut traiter simultanément) est maintenue aux alentours de 10-20 % par réacteur, ce qui contribue à limiter la capacité de production possible.

La lixiviation à l'acide sulfurique reste donc un des procédés les plus utilisés et les plus efficaces dans le recyclage du cuivre à partir de ressources secondaires, mais il présente tout de même certains problèmes (dont la toxicité et la corrosivité de l'acide sulfurique). Ceci encourage la recherche scientifique à se tourner vers d'autres alternatives plus respectueuses de l'environnement, et basées sur des agents de lixiviations moins dangereux.

2.2.4 Technologies alternatives

Lixiviation par chélation

La chélation est une méthode de dissolution des métaux bien connue depuis longtemps. Récemment, des recherches ont été menées sur l'utilisation d'agents chélatants, et plus particulièrement l'EDTA, pour mettre des métaux provenant de ressources secondaires en solution. Il a été montré qu'en présence d'EDTA, il est possible de lixivier pratiquement 84% du cuivre métallique provenant de PCBs broyées, et ce en 3h, à une température de 100°C. Les avantages de cette méthode est qu'elle peut s'effectuer à pression ambiante, et à pH neutre ou légèrement basique [32] [33], ce qui réduit fortement les risques de toxicité, corrosion et environnementaux. Un autre avantage de l'EDTA est sa capacité à être recyclé. En effet, une réaction de déchélation peut être effectuée par mise en contact de la PLS avec de l'acide sulfurique pour restaurer l'EDTA et récupérer les ions métalliques sous forme de sulfates. Cependant, il a été montré que l'EDTA perd sa capacité à extraire efficacement les métaux après plus de 3 cycles de chélation-déchélation [32]. Cependant, il a été argumenté que cette méthode de lixiviation impliquerait une grande consommation d'agents de régulation du pH comme le NaOH ou le H_2SO_4 , puisque la chélation a lieu en

milieu alcalin, mais la déchélatation se produit en milieu fortement acide. Il est aussi possible que l'EDTA complexe d'autres métaux, et entraîne d'autres impuretés comme le Ni, Zn ou le Pb, ou encore d'autres métaux précieux comme l'Au ou l'Ag [34].

Lixiviation par liquide ionique

Les liquides ioniques sont décrits comme des substances composées entièrement d'ions à température ambiante, et qui possèdent une température de fusion inférieure à 100°C [35]. Les liquides ioniques possèdent une tension de vapeur négligeable, une haute stabilité thermique, et un grand éventail de propriétés électrochimiques. Les ILs ont été amenés comme candidat prometteur au recyclage des métaux à partir de ressources secondaires, et comme alternative plus "verte" aux méthodes conventionnelles en raison de leur faible toxicité et corrosivité, et leur haut taux d'extraction [34]. En effet, plusieurs études ont montré qu'il est possible de lixivier pratiquement 100% du cuivre métallique contenu dans des PCBs broyées en utilisant différents liquides ioniques comme lixiviants, et en présence d'eau oxygénée (H₂O₂) comme oxydant [36] [37]. Cependant, la recherche effectuée sur ce sujet est très limitée, et de nombreux aspects comme la sélectivité vis-à-vis d'autres métaux ou la régénération des réactifs n'ont pas encore été investigués [34].

Lixiviation par fluides supercritiques

Par définition, les fluides supercritiques sont des fluides chauffés au-delà de leur température critique, et comprimés au-delà de leur pression critique, tout en restant présents sous une seule phase. Dans ces conditions, les fluides supercritiques conservent certaines propriétés de leur phase gazeuse, comme leur diffusivité ou leur viscosité, mais possèdent aussi certaines propriétés de leur phase liquide, comme la densité [38].

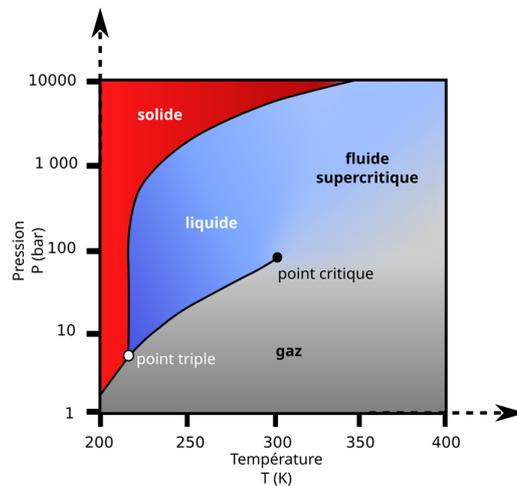


Figure 2.4 – Diagramme de phase du CO₂, avec la zone supercritique à haute pression et température

Le CO₂ supercritique a récemment été avancé comme lixiviant potentiel pour les métaux présents dans les PCBs, dont le cuivre. En effet, le CO₂ supercritique possède un coefficient de diffusion près de 100 fois supérieur au CO₂ en phase liquide, ce qui lui confère d'importantes capacités de dissolution et de diffusion. Son point critique relativement bas (73,8 bar et 31,1°C) et sa capacité à être recyclé en font une alternative environnementalement acceptable [39]. Cependant, il est nécessaire d'associer au fluide supercritique certains co-solvants et composés oxydants pour obtenir une extraction significative. [40]. Une étude a ainsi démontré qu'il était possible d'extraire presque 90% du cuivre contenu dans des PCBs broyées en utilisant du CO₂ supercritique comme solvant en présence de H₂SO₄ et de H₂O₂ comme lixiviant et oxydant respectivement. Cette extraction s'est déroulée à 750 bar et 35°C, et s'est complétée en seulement 20

minutes, ce qui démontre une cinétique de réaction très rapide [39]. Cependant, les exigences d'un tel système, surtout vis-à-vis de la très haute pression nécessaire, et le manque de recherches disponibles, notamment sur la co-extraction des autres métaux n'ont pas permis d'amener cette technologie à maturité pour l'instant [34].

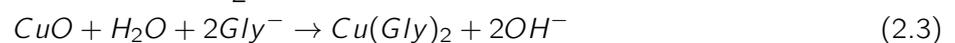
2.3 Littérature

La glycine a récemment été amenée dans les traitements des ressources secondaires comme un remplacement potentiel à l'acide sulfurique, qui serait plus respectueux de l'environnement, moins corrosif, et moins toxique. Cette section présente l'avancement des recherches scientifiques qui ont été conduites jusqu'à présent sur la lixiviation du cuivre par la glycine à partir des ressources secondaires. Cette section propose aussi une vue d'ensemble des recherches effectuées sur l'extraction par solvant du cuivre à partir de solutions riches en complexes cuivre-glycine.

2.3.1 Lixiviation du cuivre par la glycine

La glycine a déjà été avancée par le passé comme potentiel agent de co-complexation du cuivre dans le domaine minier, notamment dans le procédé thiosulfate conventionnel, qui exploite des minerais aurifères pour la production d'or. En effet, l'ajout de faibles quantités de glycine au procédé comme substitution partielle à l'ammoniaque permet de former un complexe avec le cuivre nettement plus stable que celui formé avec le NH_3 . Ceci contribuerait à amener le système de lixiviation vers un mode de fonctionnement plus stable et permettrait de minimiser la consommation de thiosulfate [41] [42]. Plus récemment, il a été démontré que l'incorporation de glycine dans un système de lixiviation par cyanuration de minerais de cuivre-or était bénéfique. En effet, la glycine permet d'augmenter significativement le taux de dissolution de l'or dans des solutions contenant des espèces de cuivre-cyanure, comme le CuCN . La glycine agit comme agent de lixiviation supplémentaire pour l'or (en plus du cyanure), et permet de dissoudre le CuCN en formant un complexe avec le cuivre. Ceci rend le cyanure davantage disponible pour extraire l'or de son minerai, et réduit donc grandement sa consommation. La glycine permet en outre de dissoudre les couches de passivation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et Cu_2O , de nouveau par complexation avec les formes $\text{Cu}(\text{I})$ et $\text{Cu}(\text{II})$ du cuivre. [43] [44]. La capacité de la glycine de lixivier le cuivre présent dans les ressources primaires comme les minerais or-cuivre a donc été prouvée par ces études.

Comme mentionné, bien que l'utilité de la glycine dans le secteur minier ait été prouvée, et que le complexe cuivre-glycine soit connu depuis longtemps, sa synthèse à partir de cuivre sous forme métallique issu de ressources secondaires n'a généré de l'intérêt de la part de la communauté scientifique que récemment. Un certain nombre d'études ont révélé que la glycine pouvait constituer un lixiviant intéressant, et une alternative à l'acide sulfurique pour l'extraction du cuivre. Ces études se sont jusqu'à présent portées sur des poudres de PCBs dépeuplées (après retrait des composantes pour ne garder que la carte électronique) et broyées, qui peuvent comporter jusqu'à 25% de cuivre sous forme métallique. Le mécanisme de lixiviation du cuivre par la glycine proposé est le suivant [11] [45] [46] :



L'équation 2.2 illustre la réaction d'oxydation du cuivre métallique par l'action de l'oxygène dissous dans la solution. Cette réaction est déjà celle employée dans les systèmes où l'acide sulfurique est utilisé comme lixiviant. Après être passé d'un état neutre à un état oxydé sous l'effet de l'oxygène, le Cu^{2+} forme un complexe avec deux molécules de glycine libre (sous sa forme anionique, voir section 1.2.2) via l'équation

2.3. Une série de paramètres et de conditions expérimentales ont été identifiées comme facteurs influençant la cinétique de cette réaction :

Influence du pH initial

Le pH a une influence importante sur la lixiviation des différents métaux, puisqu'il conditionne sous quelle forme la glycine est présente dans le milieu réactionnel (voir section 1.2.2). Ainsi, il a été démontré qu'une alcalinité forte ($\text{pH} \approx 10$) profitait à l'extraction du cuivre, en raison de la présence accrue de la forme anionique de la glycine (Gly^-). Cependant, il existe un pH optimal puisqu'aux alentours de $\text{pH} = 13$, le taux d'extraction du cuivre diminue drastiquement à cause de sa précipitation sous forme de CuO ou $\text{Cu}(\text{OH})_2$ insoluble à pH élevé, comme le montre la figure 2.5 [11] :

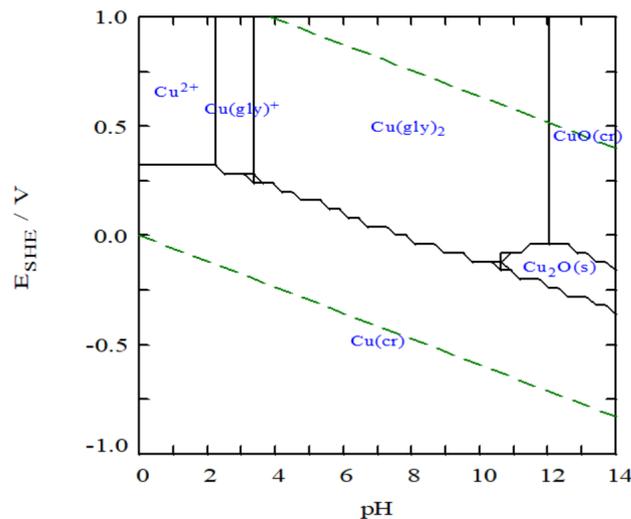


Figure 2.5 – Diagramme de Pourbaix du système cuivre-glycine

De plus, la sélectivité vis-à-vis des autres métaux s'en trouve réduite puisque le zinc et particulièrement l'aluminium ont une extraction bien meilleure à $\text{pH} = 11$ [47]. Un optimum de pH situé autour de 10-10.5 a donc été identifié pour l'extraction du cuivre par la glycine [11] [48].

Influence de la concentration initiale en glycine

Il a été montré que l'ajout de glycine est favorable à l'extraction du cuivre à partir des PCBs. En effet, lors de tests ciblant ce paramètre, l'augmentation de la concentration en glycine dans le milieu réactionnel a considérablement amélioré l'extraction du cuivre [11] [45] [47] :

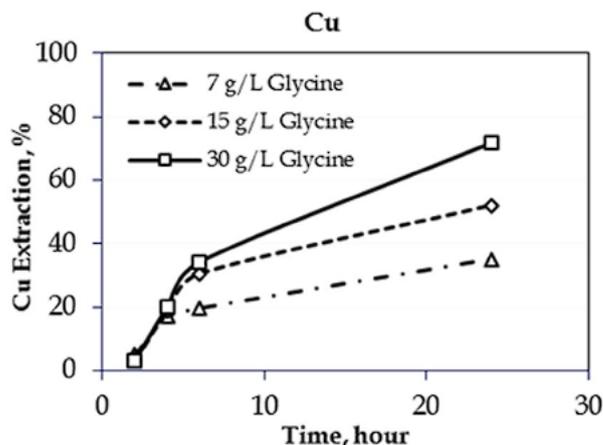
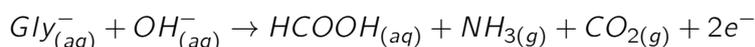


Figure 2.6 – Influence de la concentration en glycine sur l'extraction du cuivre à partir de PCBs broyées [47]

Cependant, cette augmentation s'accompagne d'une forte baisse de la sélectivité vis-à-vis d'autres métaux comme le Pb, Zn ou l'Al, qui sont co-lixiviés et se retrouvent comme impuretés dans la PLS. Ceci est particulièrement notable pour l'aluminium, qui est pratiquement entièrement lixivié lorsque la concentration en glycine est accrue. [47]. Par contre, il est intéressant de noter qu'il existe vraisemblablement un seuil de concentration au-delà duquel un ajout supplémentaire de glycine dans le système deviendrait préjudiciable pour l'extraction du cuivre. Une explication hypothétique de ce phénomène serait que la glycine a un effet tampon sur le pH et stabilise ce dernier autour de sa valeur initiale durant le test. Cet effet serait exacerbé si la concentration en glycine est plus élevée, ce qui empêcherait le pH d'augmenter et limiterait la présence de la forme anionique de la glycine [11]. Cependant, cet effet n'a été avancé que dans le cadre d'études où le pH n'est pas contrôlé en continu, et où il est donc laissé libre d'évoluer avec le temps. Cet effet ne s'applique vraisemblablement pas dans le cadre de ce travail, comme il sera démontré dans la section 5.1.4.

Influence de la température

Il n'a pas été reporté que la température ait un effet remarquable sur l'extraction du cuivre par la glycine dans le cas des PCBs. Il semblerait que la cinétique d'extraction soit majoritairement inchangée par rapport à la température ambiante lorsque l'on chauffe le milieu réactionnel à 55°C. Il a par contre été noté que le pH peut drastiquement diminuer lorsque l'on chauffe la solution [11] ce qui diminuerait la concentration du milieu en glycine libre (la forme anionique Gly^-). Une autre cause possible avancée est la décomposition de la glycine par déamination et décarboxylation à température plus élevée [48], ce qui a été confirmé par une odeur prononcée d'ammoniaque durant la lixiviation [11] :



L'augmentation de la température ne semble pas avoir d'effet significatif sur l'extraction des autres métaux, à l'exception notable du plomb (augmentation d'environ 20%) [11]. Il a par ailleurs été rapporté qu'en cas d'utilisation de H_2O_2 comme oxydant, la température pouvait avoir un effet important sur le rendement d'extraction. En effet, un lien a été fait entre la température et le taux de décomposition de l' H_2O_2 . À température légèrement élevée (30°C), l'eau oxygénée se décompose plus rapidement et permet une oxydation du cuivre métallique plus efficace. À ce stade, la complexation du Cu^{2+} avec la glycine devient le phénomène limitant la cinétique d'extraction. Cependant, si la température est trop élevée (>65°C), le taux de décomposition de l' H_2O_2 est tel qu'il est entièrement consommé après seulement 2h, et la lixiviation ne peut alors plus avoir lieu, ce qui mène à des taux d'extraction faibles [49].

Influence de la taille des particules

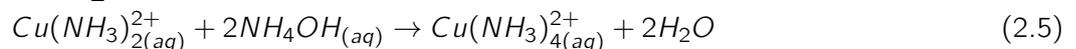
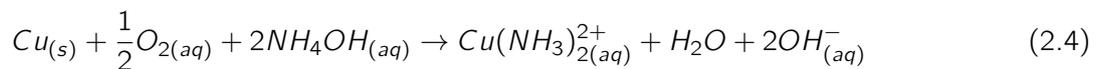
Des expériences menées sur des PCBs broyées selon différentes tailles de particules ont montré qu'il n'y a pas d'effet remarquable ni sur la cinétique, ni sur le taux final d'extraction du cuivre atteint en fin de test. Au contraire, un broyage plus fin serait économiquement détrimentaire car il apporterait un coût supplémentaire important pour un bénéfice négligeable. Cependant, il a été mis en évidence que certaines fractions fines des PCBs, après tamisage à 75µm, possédaient un contenu métallique faible, mais induisaient une cinétique d'extraction extrêmement rapide (>90% du cuivre extrait en 4h seulement). Une séparation de cette fraction a été suggérée pour accélérer la production et l'efficacité d'une installation réelle [11].

Influence de l'oxydant

Comme l'équation 2.2 l'illustre, le mécanisme de lixiviation du cuivre nécessite d'abord une réaction d'oxydation du métal. Cette réaction peut avoir lieu sous l'influence de plusieurs oxydants possible. Par exemple, à Biolix, et dans certaines études réalisées, de l'air ou de l'oxygène gazeux pur est bullé à travers le milieu réactionnel afin d'assurer une concentration suffisante en oxygène dissous dans la solution aqueuse [45] [47]. Dans d'autres études, la réaction d'oxydation a été réalisée par ajout d'eau oxygénée dans le système [11] [49]. Il a été démontré que l'introduction d'eau oxygénée dans le système a une influence directe et bénéfique sur l'extraction du cuivre à partir de PCBs broyées, et qu'augmenter la concentration initiale en H₂O₂ dans le milieu améliorerait celle-ci [11] [49]. Cependant, la même conclusion n'a pas pu être atteinte lorsque de l'oxygène gazeux pur a été injecté dans le milieu [47]. La lixiviation du cuivre par la glycine présence d'eau oxygénée dans le milieu reste par contre meilleure que lorsque l'oxygène ou l'air ambiant est utilisé comme source d'oxydant. Bien que la présence d'oxygène dissous soit une nécessité pour la lixiviation du cuivre par la glycine, sa concentration n'a pas été identifiée comme un facteur limitant pour la cinétique du mécanisme de réaction [50].

Modification du mécanisme par ajout d'ammoniaque

Récemment, une étude a proposé une modification du mécanisme par une addition d'ammoniaque comme co-lixiviant au procédé d'extraction à la glycine [45]. En effet, parmi les complexes que le cuivre est capable de former avec la glycine et l'ammoniaque, le glycinat de cuivre Cu(Gly)₂ et l'ion Cu(NH₃)₄²⁺ sont les plus stables. Les réactions de formation de ces deux complexes sont représentées par les équations 2.2 - 2.3 et 2.4 - 2.5 respectivement.



De plus, les pKa de la glycine et de l'ammoniaque sont très proches et simplifient les conditions de pH imposées au système :

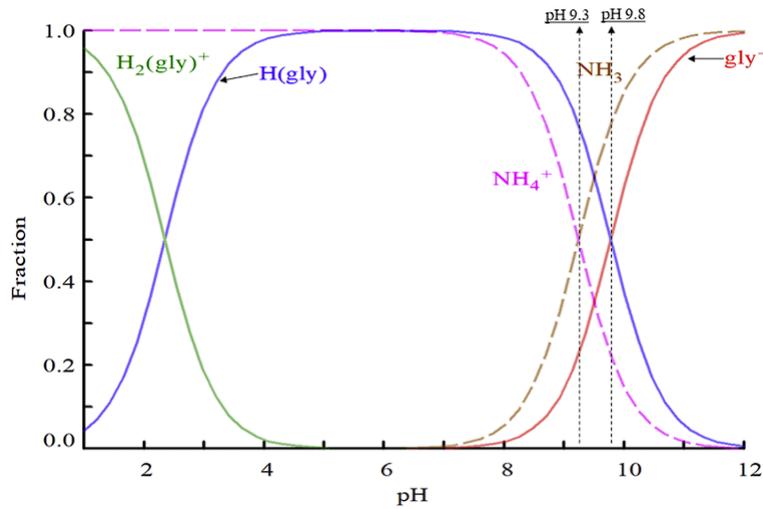
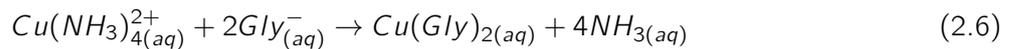


Figure 2.7 – Fractions des différentes espèces de glycine et d'ammoniaque présentes en solution aqueuse selon le pH [45]

La réaction 2.6 proposée implique que l'ammoniaque est capable d'agir comme intermédiaire et comme catalyseur dans la formation du complexe cuivre-glycine :



Ainsi, la formation directe du complexe cuivre-glycine par les équations 2.2 - 2.3 serait accompagnée d'une formation indirecte et accélérée via les équations 2.4 - 2.5 - 2.6. De plus, on constate que la présence de NH₃ dans le système cuivre-glycine agrandit la zone de solubilité du cuivre dans le diagramme de Pourbaix via le complexe Cu(NH₃)₂⁺ :

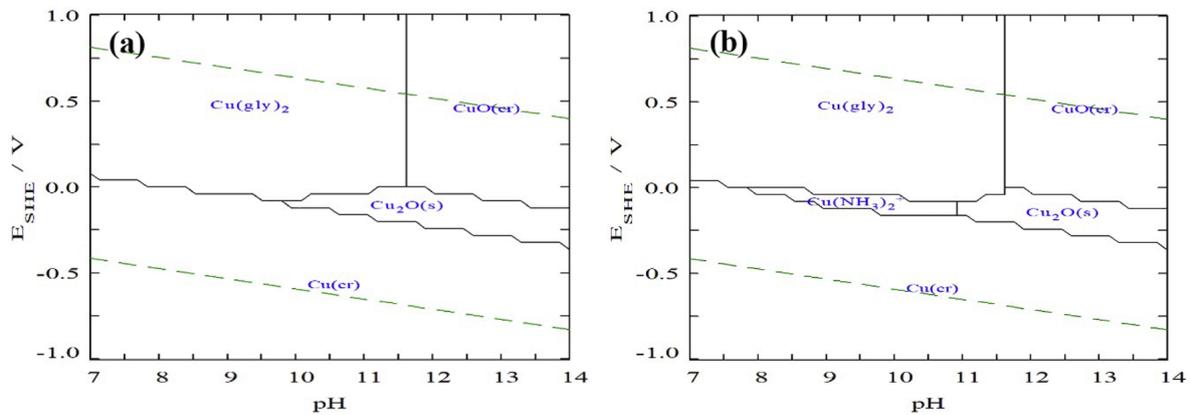


Figure 2.8 – Diagrammes de Pourbaix des systèmes (a) Glycine-cuivre, et (b) Glycine - cuivre - ammoniacque [45]

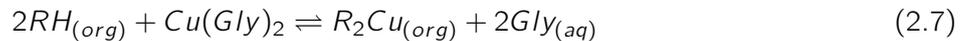
Cela suggère donc qu'en rajoutant de l'ammoniaque, le cuivre serait d'abord oxydé et complexé par celui-ci, puis que le glycinat de cuivre Cu(Gly)₂ deviendrait dominant en augmentant le potentiel oxydo-réducteur du système. Dans tous les cas, le NH₃ peut aussi agir comme régulateur de pH pour maintenir un pH alcalin durant la lixiviation. Une étude de paramètres a révélé une corrélation entre le rapport molaire NH₃/Cu et le rendement d'extraction du cuivre. Augmenter la concentration en ammoniaque permet donc d'atteindre de meilleurs taux de lixiviation dans un système cuivre-glycine-NH₃. Il a aussi été démontré qu'un taux d'extraction important était aussi atteignable en augmentant le pourcentage de solides à 15% grâce à l'action de l'ammoniaque. Ceci permet d'augmenter grandement la capacité de production d'une

installation industrielle, et les concentrations en cuivre plus élevées permettraient théoriquement d'envoyer la PLS directement en électrolyse. [45].

L'addition d'ammoniaque au système de lixiviation cuivre-glycine permettrait donc d'apporter un lixiviant et une source de régulation du pH supplémentaire, et pourrait aussi catalyser la formation du complexe cuivre-glycine [45]. Cependant, des mesures de sécurité supplémentaires seraient nécessaires dû à la volatilité et la toxicité de l'ammoniaque [46]. Cependant, aucune étude sur le sujet n'a fait état de la co-lixiviation des autres métaux, ou de la sélectivité du cuivre vis-à-vis de ceux-ci. [CCL + remarque sur le temps de résidence super lent dans toutes les études]

2.3.2 Extraction par solvant

Comme détaillé précédemment (voir section 1.3), l'extraction par solvant est une technique utilisée en hydrométallurgie qui permet de purifier et concentrer une PLS chargée en éléments d'intérêts par mise en contact avec une phase organique. Lorsque le cuivre est contenu dans une solution alcaline de glycinates, le mécanisme d'extraction proposé est le suivant [51] :



Ce mécanisme est essentiellement identique à celui illustré par l'équation 2.1, à la différence près que l'ion Cu^{2+} est ici complexé par la glycine, au lieu d'être présent en solution sous forme de sulfate de cuivre $CuSO_4$. La dés-extraction à partir d'un organique chargé par mise en contact avec une solution de glycinat de cuivre se fait exactement de la même manière que s'il avait été chargé à partir d'une solution de sulfate de cuivre. L'organique chargé est mis en contact avec une solution d'acide sulfurique concentré, et la réaction de dés-extraction qui s'ensuit est la suivante :



Ce mécanisme de dés-extraction est aussi illustré par l'équation 2.1, prise dans le sens inverse. Il est important de noter que même si les réactions sont très proches, l'extraction du cuivre à partir de solution de glycine se fait à pH alcalin (environ 9 - 11), tandis qu'elle se produit à pH très acide (1 - 2) dans le cas de PLS de sulfates de cuivre. La différence principale entre l'extraction par solvant "traditionnelle" et celle présentée dans cette section repose donc dans les conditions d'extraction, tandis que la dés-extraction conserve exactement le même mécanisme et les mêmes conditions.

Plusieurs études ont été menées concernant l'extraction par solvant du cuivre à partir de solutions de glycine. Les extractants utilisés sont le LIX-84I [16], le Mextral 84H et le Mextral 54-100 [51]. Le Mextral 84H et le LIX-84I possèdent essentiellement la même molécule active (la (2-hydroxy-5-nonylacétophénone oxime), et appartiennent à la famille des oximes. Le Mextral 54-100 est quant à lui une β -dicétone. Les β -dicétones sont une famille de composés qui confère des meilleures performances de dés-extraction comparé aux oximes, et sont aussi plus adaptées à l'utilisation en milieu alcalin car elles ne co-extraient pas l'ammoniaque [14]. En revanche, il a été rapporté que les oximes possèdent de meilleures propriétés d'extraction. Il est donc commun d'utiliser ces deux types d'extractants ensemble pour garantir une bonne extraction ainsi qu'une bonne dés-extraction du cuivre.

Les études réalisées sur le sujet ont évalué la performance de l'extraction par solvant. Les PLS utilisées sont synthétiques, et ont été produites par dissolution de sulfate de cuivre dans des solutions de glycine au pH appropriées [51], ou bien par lixiviation d'éléments métalliques dans des proportions proches de celles des PCBs [16]. L'influence de certains paramètres et conditions expérimentales a été analysée :

Influence du pH

Des tests de variation du pH ont montré qu'une augmentation du pH de 9 à 12 permettait d'améliorer l'extraction du cuivre de 97 à 99,5 %. Le pH initial ne semble en revanche pas avoir beaucoup d'influence sur l'extraction du cuivre avec le Mextral 84H comme extractant [51]. En revanche, il a été rapporté qu'une augmentation du pH permettait d'atteindre de meilleurs taux d'extraction du cuivre en utilisant un organique contenant du LIX-84I. L'explication proposée est que l'augmentation du pH pousse la réaction 2.7 vers la droite pour compenser l'absence accrue d'ions H^+ [16].

Influence de la température et du temps de mélange

La température ne semble pas avoir d'effet sur l'extraction du cuivre à partir de solutions de glycine. En effet, le pourcentage d'extraction du cuivre est resté entre 99.6% et 99.8% pour le Mextral 84H, et entre 97.3% et 97.9% pour le Mextral 54-100 [51]. Il semblerait donc que chauffer les solutions aqueuses et organiques avant la mise en contact n'ait pas d'utilité, et ajouterait un coût injustifié à une potentielle installation industrielle. Les expériences ont aussi montré que l'équilibre lors de la mise en contact entre l'organique vierge et les solutions de glycine chargées en cuivre est atteint très rapidement et en moins de 2 minutes [51]. Le mélange des solutions lors de l'extraction peut donc se faire sur un temps très court, ce qui réduit donc fortement la taille de l'équipement nécessaire pour cette étape.

Influence de la concentration en glycine

L'influence de la concentration en glycine sur l'extraction par solvant a été investiguée en préparant des solutions synthétiques avec un ratio molaire glycine/cuivre variable. L'analyse montre que la concentration en glycine n'a aucune influence sur l'extraction du cuivre par le Mextral 84H. Cependant, une diminution de 97.9 à 93.0 % a été observée pour l'extraction avec le Mextral 54-100 [51].

Influence de la concentration en extractant

Toutes les études montrent une forte corrélation entre taux d'extraction de cuivre depuis des solutions de glycine et concentration en extractant [16] [51]. En effet, la concentration en extractant de la phase organique est un paramètre important de l'extraction par solvant car elle conditionne la quantité d'éléments d'intérêt que celui-ci est capable d'extraire depuis la phase aqueuse. Si la proportion d'extractant dans l'organique est augmentée, alors le nombre de sites sur lesquels des molécules de métaux d'intérêt peuvent venir se greffer augmente et l'organique est donc capable d'emporter une plus grande quantité de molécules de métaux d'intérêts depuis la phase aqueuse lors de l'extraction. De plus, si on se réfère à l'équation 2.7, augmenter la concentration en extractant déplacerait l'équilibre de la réaction d'extraction vers la droite [16].

Concernant la dés-extraction du cuivre, il a été montré qu'une plus grande concentration en acide sulfurique est nécessaire pour atteindre un taux de dés-extraction satisfaisant depuis un organique concentré en Mextral 84H par rapport à un organique contenant du Mextral 54-100. Ceci confirme donc bien les capacités supérieures des β -dicétones pour la dés-extraction par rapport aux oximes, et montre que ces dernières forment des complexes plus stables avec le cuivre [51].

Les études scientifiques ont aussi montré que la glycine peut être entièrement recyclée lors de l'extraction par solvant. En effet, des analyses de l'organique chargé en cuivre après son extraction depuis des solutions synthétique de glycine ont montré que celle-ci était présente en quantités inférieures à 25 ppm dans l'organique après l'étape d'extraction [51]. Cette constatation a de nouveau été confirmée en comparant les concentrations en glycine de la PLS et du raffinat après extraction du cuivre, qui se sont révélées être identiques [16]. Il est donc possible de recycler entièrement la glycine lors de l'extraction par solvant, qui

peut alors être réutilisée pour une nouvelle lixiviation de cuivre.

La littérature montre donc que l'extraction par solvant du cuivre à partir de solutions de glycine est possible. Les paramètres importants qui influencent la performance de cette extraction sont le pH, et la concentration en extractant dans la phase organique. Un mélange d'oximes, plus adaptées pour l'extraction du cuivre, et de β -dicétones, meilleures en dés-extraction, est recommandé. La capacité d'extraction du Mextral 84H, du Mextral 54-100, et du LIX 84-I, tous des extractants connus dans l'hydrométallurgie du cuivre, a été démontrée lorsqu'on les applique à des solutions synthétiques de glycinates de cuivre. De plus il a été démontré que la glycine n'est pas co-extraite et peut être entièrement recyclée pour lixivier de nouveau du cuivre. Cependant, il est important de souligner que la recherche scientifique ne s'est faite que sur des solutions synthétiques, et que l'extraction par solvant à partir de lixiviats réels produits à partir de ressources secondaires n'a pas encore été investiguée. De plus, la co-extraction des autres métaux et la présence d'impuretés dans l'organique chargé ou l'électrolyte chargé (après dés-extraction) n'ont pas non plus été discutées.

Chapitre 3

Programme expérimental

Ce chapitre décrit le programme expérimental établi avant le début de la campagne d'expériences et est divisé en deux parties. La première se concentre sur les tests de lixiviation qui ont été menés, les paramètres qui ont été variés, ceux qui ont été mesurés, et fournit une justification pour chacun des choix qui ont été faits durant la campagne. La seconde partie du chapitre est consacrée à des tests de faisabilité de l'extraction par solvant. De nouveau, chaque choix effectué et paramètre varié est justifié dans ce chapitre.

3.1 Lixiviation

La première campagne de tests effectués durant la réalisation de ce travail concerne la lixiviation du cuivre par la glycine en milieu alcalin. La majeure partie du temps passé en laboratoire a été consacrée à ces tests, car comme expliqué précédemment (voir section 2.3.1), la cinétique de la réaction de complexation est très lente.

3.1.1 Variation de paramètres

Au total, dix tests de lixiviation ont pu être menés à bien, avec des résultats exploitables. Parmi ces dix tests, on compte un test permettant d'établir un cas de base, avec des conditions de réaction qui resteront fixées d'un test à l'autre. Un seul de ces paramètres sera varié à la fois durant chacun des neuf autres tests effectués durant la campagne. En ne faisant varier qu'un seul paramètre à la fois, chaque test permet donc de cibler l'impact direct de celui-ci sur le procédé de lixiviation, et son rendement. Ci-dessous figure une liste des différents paramètres qui ont été modifiés durant chacun des tests de lixiviation :

1. Ratio molaire glycine/cuivre :

Comme toute réaction chimique à l'équilibre, la lixiviation du cuivre par la glycine est soumise au principe de Le Chatelier. Ce dernier est utilisé dans ce travail par une modification de la quantité de glycine présente dans le système au démarrage du test afin de pousser celui-ci à trouver un équilibre dirigé vers les produits. En effet, la littérature a montré que la concentration en glycine du milieu réactionnel a un impact significatif sur la performance du processus de lixiviation du cuivre (voir section 2.3.1). Plus la glycine est élevée en concentration, plus elle est disponible pour réagir en grande quantité avec du cuivre, et l'équilibre est poussé vers la droite dans l'équation 2.3. Pour mesurer l'impact de la concentration initiale en glycine, on définit le paramètre " Gly/Cu ", qui symbolise le ratio molaire entre les quantités totales de glycine et de cuivre présentes dans le système.

On peut également définir un autre paramètre " Gly^-/Cu " représentant le ratio molaire entre la glycine **libre**, présente dans le système sous sa forme déprotonée Gly^- , et le cuivre. L'utilisation de ce paramètre suppose que la complexation du cuivre ne s'effectue qu'entre un ion Cu^{2+} et la forme déprotonnée de la glycine, et que la quantité de cuivre complexée par la forme zwitterion de la

glycine ($H^+[Gly^-]$) est comparativement négligeable (en raison de la faible stabilité du complexe qui en résulte). Ce paramètre peut être noté " Gly^-/Cu_i " pour signifier sa valeur au temps t_0 , puisque " Gly^-/Cu " peut changer au cours du temps, contrairement à " Gly/Cu ". En effet, Gly/Cu tient compte de toutes les formes de la glycine et du cuivre dans lesquelles ceux-ci peuvent se présenter au cours de chaque test. Comme aucun ajout supplémentaire de cuivre et de glycine n'a lieu durant le test, et que l'on suppose qu'il n'y a pas de décomposition de la glycine sous l'effet de la chaleur ou de la pression, " Gly/Cu " reste constant dans le temps.

Une autre manière d'exprimer ce ratio est de parler en kilogrammes de glycine par tonne de matière entrante (noté kg_{Gly}/t). Cette façon d'exprimer le paramètre varié est fréquemment utilisée dans le milieu industriel (notamment à Biolix, où l'on parle de $kg_{H_2SO_4}/t$), où le contenu en métaux de la matière envoyée dans le procédé n'est pas forcément connu à l'avance de manière exacte, contrairement à la quantité de matière qu'on fait entrer dans le système. Dans le cadre de ce travail, cette notation n'est utilisée qu'à titre indicatif et permet de mettre les tests dans une perspective industrielle.

2. Pourcentage de solides :

Le pourcentage de solides représente la fraction massique de particules solides dans le milieu réactionnel. Ce paramètre sera noté P_D (pour *Pulp density*) et sa valeur est calculée par :

$$\%Sol. = \frac{m_S}{m_S + m_L}$$

avec m_S la masse totale de particules solides présentes dans le milieu réactionnel, et m_L la masse totale de liquide dans le système. Ce paramètre est exprimé sous forme d'un pourcentage. Il est important de noter que puisque $\%Sol.$ et Gly/Cu sont deux paramètres indépendants, une augmentation de pourcentage de solides s'accompagne de l'ajout d'une plus grande quantité de glycine dans le même volume de solution aqueuse pour maintenir Gly/Cu constant. Il est à noter aussi que puisque la glycine a une solubilité importante dans l'eau à température ambiante (environ 250 g/L à 20°C [52]), la masse de glycine ajoutée intervient dans le calcul de M_L même si elle est ajoutée dans l'eau sous forme d'une poudre solide lors de la préparation des solutions. Le même raisonnement est appliqué à la soude NaOH ajoutée lors du test, même si son ajout se fait par versement d'une solution concentrée préparée à partir de pastilles de NaOH solides.

L'intérêt de tester l'augmentation du pourcentage de solides est de quantifier son impact lorsqu'on "charge" le milieu réactionnel en particules solides, et de voir s'il est possible, voire bénéfique, de viser des concentrations en complexe Gly-Cu résultantes plus élevées en sortie. En effet, si le système est aussi efficace avec un pourcentage de solides plus élevée, cela permettrait de traiter une quantité de matière plus importante en conservant le même volume de réaction, et donc le même équipement à l'échelle industrielle (réacteurs, cuves, et éventuellement tuyauterie si l'impact mécanique est négligeable).

3. Temps de résidence :

Le temps passé par la matière dans le volume de réaction a aussi un impact *a priori* bénéfique sur le rendement final atteint par la réaction, puisque la cinétique de lixiviation du cuivre par la glycine favorise des temps de résidence longs. Laisser le test durer plus longtemps permet au cuivre libéré qui n'aurait pas encore été lixivié (quelle qu'en soit la raison) à un temps t d'entrer en contact avec de la glycine libre encore disponible à ce moment, et d'être lixivié, augmentant de ce fait le rendement global de lixiviation du test. On notera le temps de résidence par t_r .

4. pH :

Comme expliqué dans les sections 1.2.2 et 2.3.1, le pH est d'une grande importance puisqu'il conditionne la forme sous laquelle la glycine introduite dans le système se présente. Ainsi, si on augmente le pH au-dessus du pKa (9.8) du second couple acide-base de la glycine, la glycine libre (forme

déprotonée Gly^-) sera présente en plus grande concentration et davantage disponible pour complexer avec le cuivre. Cependant, une augmentation du pH à des valeurs supérieures à 11 est *a priori* détrimentaire pour la sélectivité du cuivre par rapport à l'aluminium. En effet, si l'on augmente trop le pH, l'aluminium solide commence à passer en solution, et l'un des avantages de la glycine vis-à-vis de l'acide sulfurique s'en trouve réduit. L'équipement à disposition lors des tests (voir section 4.2.1) permet un contrôle continu du pH durant toute la durée de chaque test, ce qui évite les variations indésirables, et permet de lier ce paramètre plus étroitement avec le rendement global de lixiviation et la sélectivité vis-à-vis des autres métaux. Puisque le pH est contrôlé et maintenu constant en continu tout au long de chaque test, il n'est pas nécessaire de faire une distinction entre le pH initial et le pH durant le test. Le contrôle du pH et la mise à niveau initiale sont réalisés lors de chaque test par ajout d'une solution concentrée de NaOH (1M).

5. Température :

L'augmentation de la température a *a priori* un effet positif sur la cinétique des réactions chimiques. Comme expliqué précédemment (voir section 2.2.1), celle-ci provoque une amélioration de la vitesse de la réaction via sa constante, dont la relation avec la température est dictée par la loi d'Arrhénius :

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3.1)$$

Où A est le facteur pré-exponentiel, E_a est l'énergie d'activation, R est la constante des gaz parfaits, et T est la température. On voit donc que l'augmentation de la température serait *a priori* bénéfique pour la réaction de complexation du cuivre. Un des tests effectués se déroule donc à température plus élevée afin de quantifier l'impact de cette dernière sur le processus de lixiviation du cuivre.

6. Ajout de NH_3 :

Comme détaillé précédemment (voir section 2.3.1), la présence de NH_3 améliore l'efficacité de la lixiviation du cuivre par la glycine. Lorsqu'il est ajouté au milieu réactionnel, le NH_3 agit comme contrôleur du pH, mais aussi comme catalyseur de la réaction, ce qui permet d'atteindre des rendements de lixiviation plus élevés et en un temps plus court. Comme pour la glycine, la quantité de NH_3 ajoutée au milieu réactionnel sera représentée par le ratio molaire entre le NH_3 et le cuivre présent. On notera ce paramètre variable par NH_3/Cu . Deux valeurs de ce paramètre ont été testées durant la campagne. Une valeur de $\text{NH}_3/\text{Cu} = 6$ a initialement été choisie, puis, remarquant que le rendement en cuivre obtenu était très élevé, une valeur inférieure de $\text{NH}_3/\text{Cu} = 2$ a ensuite été sélectionnée pour un second test pour déterminer si une économie d'ammoniaque pouvait être réalisée pour une performance d'extraction similaire.

3.1.2 Paramètres mesurés

Durant chaque test, certains paramètres ont été mesurés par prise d'échantillons, ou bien par mesure directe grâce à l'équipement disponible. Le premier d'entre eux est bien évidemment le **pH**, qui a pu être contrôlé en continu par ajout de NaOH 1M (effectué par l'équipement). Un autre paramètre mesuré est le **potentiel oxydoréducteur** du milieu réactionnel, mesuré par une sonde ORP spécifiquement dédiée. Ceci permet de déterminer facilement si l'on se trouve dans un milieu oxydant ou réducteur pour le cuivre et d'autres métaux. Un troisième paramètre mesuré directement et en continu est la **concentration en oxygène dissous** dans le milieu, mesuré par une sonde DO dédiée. Puisque l'oxygène agit comme oxydant dans le système cuivre-glycine, sa concentration doit être constamment surveillée afin de déterminer ou non s'il est en défaut, car cela nuirait grandement à la cinétique de la réaction.

De plus, durant chaque test, des échantillons d'environ 20-25 ml ont été prélevés à des intervalles réguliers de temps et envoyés pour analyse. Ceci permet d'établir des courbes d'extraction pour chaque métal analysé. Cette information est cruciale, puisqu'elle permet d'établir la cinétique de la réaction, et peut rendre compte de la vitesse à laquelle le cuivre est consommé et complexé par la glycine durant

chaque test.

Au final, chaque test est évalué et comparé au cas de base en fonction de certaines grandeurs calculées. La plus importante d'entre elles est le rendement d'extraction (en particulier celui du cuivre), qui est calculé comme suit :

$$\%Ext.[Cu] = \frac{\sum_i([Cu^{2+}]_i V_i)}{m_{Cu_0}} \quad (3.2)$$

Où m_{Cu_0} représente la masse totale de cuivre présente dans la matière solide avant le début du test, et $\sum_i([Cu^{2+}]_i V_i)$ (avec $[Cu^{2+}]_i$ la concentration massique exprimée en g/l d'une solution sortante i du test et V_i son volume) la masse totale de cuivre présente dans l'ensemble des solutions sortantes (PLS, solutions de lavage, et échantillons prélevés durant le test). Ce calcul n'est valable qu'à condition d'avoir une solution initiale vierge en cuivre, ce qui est le cas pour ce travail. Cette équation peut être appliquée à tous les métaux que contient la matière solide pour en calculer le rendement d'extraction en fin de test, à condition que les différentes concentrations en métaux des solutions soient connues. Ces rendements permettent donc de rendre compte de la proportion lixiviée de chaque métal, ce qui est très utile pour juger de l'impact d'un changement unique de paramètre dans le système. Une autre variable importante dans l'évaluation de la performance d'un test est la sélectivité du cuivre par rapport aux autres métaux. En chimie, la sélectivité se définit comme le rapport molaire entre les produits désirés et non désirés [53] :

$$S_{Cu/M} = \frac{n_{Cu}}{n_M} \quad (3.3)$$

Où n_{Cu} représente le nombre de moles de cuivre (le produit désiré) dans la PLS en fin de test, et n_M le nombre de moles de n'importe quel autre métal indésirable qui aurait été co-lixivié avec le cuivre. Comme ces deux grandeurs sont évaluées sur le même volume (celui de la PLS), la sélectivité peut aussi être exprimée directement depuis les concentrations molaires en différents métaux de la PLS.

3.1.3 Récapitulatif

Au total, une dizaine de tests de lixiviation ont été effectués, dont un cas de base, et neuf variations de paramètres. Le tableau ci-dessous reprend chacun des tests réalisés avec leurs conditions expérimentales, ainsi que leur variation par rapport au cas de base :

Test n°	T	pH	Gly/Cu	kgGly/t	%sol.	t_r	NH ₃ /Cu	Objectif du test
1.1	25-30°C	10	2.22	68	7.5%	24h	0	Cas de base
1.2	20-25°C	10	4.41	123	7.4%	24h	0	Variation : Gly/Cu_i = 4
2.0	20-25°C	10	3.41	75	7.5%	24h	0	Variation : Gly/Cu_i = 3.41
2.1	20-25°C	10	5.20	150	7.3%	24h	0	Variation : Gly/Cu_i = 5.20
2.2	20-25°C	10	2.36	75	7.6%	24h	6.44	Variation : NH₃/Cu_i = 6
2.3	20-25°C	10	2.28	75	7.9%	24h	2.09	Variation : NH₃/Cu_i = 2
2.4	20-25°C	10	2.80	75	14.6%	24h	0	Variation : P_D = 15%
2.5	20-25°C	10	4.84	75	7.5%	72h	0	Variation : t_r = 72h
2.6	50°C	10	3.05	75	7.5%	24h	0	Variation : T = 50°C
2.7	20-25°C	11	2.93	75	7.5%	24h	0	Variation : pH = 11

Tableau 3.1 – Tableau récapitulatif des tests de lixiviation et de leurs paramètres

Il est important de souligner que les conditions expérimentales de certains tests indiquées dans ce tableau diffèrent des conditions objectives définies avant le début du test. Par exemple, pour le test 2.4 (variation de %sol.), le pourcentage de solides initial visées était de 15%, mais il s'est finalement avérée

être à 14.6%. Ces différences sont dûes à une accumulations d'erreurs variées de mesures, prélèvements, etc. Dans le cas des rapports Gly/Cu et NH₃/Cu, les différences proviennent aussi du fait que la teneur exacte en cuivre de la matière n'était pas connue au moment du lancement du test. Les rapports affichés dans ce tableau sont ceux qui ont été recalculés après la fin du test, lorsque la composition en entrée de la matière a pu être reconstituée par correspondance avec celles de toutes les solutions et matières solides sortantes. On a donc fait l'hypothèse que la quantité de cuivre en sortie correspond exactement à celle trouvée en entrée de chaque test, et qu'il n'y a eu aucune perte de métal par évaporation, fuite ou accident. Cette hypothèse est aussi maintenue pour tous les autres métaux analysés dans les tests de lixiviation.

Les essais de lixiviation ont donc pour objectif de déterminer les conditions opératoires idéales menant aux meilleures performances d'extraction du cuivre en faisant varier individuellement chaque paramètre afin de quantifier leur impact.

3.2 Extraction par solvant

La deuxième partie de la campagne de tests pour ce travail est consacrée à l'extraction par solvant du cuivre complexé par la glycine, en prenant comme solution aqueuse d'entrée les PLS produites lors des tests de lixiviation. La campagne d'essais d'extraction par solvant a eu pour objectif d'en prouver la faisabilité lorsqu'on prend des lixiviats réels produits à partir de ressources secondaires. Contrairement aux tests de lixiviation, cette campagne d'essais s'est réalisée sur un temps beaucoup plus court et d'une manière beaucoup plus réactive. En effet, chaque paramètre a été varié, et chaque test a été conçu sur base des résultats du précédent. Les résultats seront montrés en détail dans la section qui leur est dédiée, mais il a été manifeste dès le premier essai d'extraction par solvant que la séparation des phases était très mauvaise, et que le raffinat était très trouble après l'extraction du cuivre. Une série de paramètres ont donc été variés afin de cibler l'origine du problème et de tenter de le solutionner. La liste ci-dessous résume chacun des essais, détaille quel paramètre a été varié pour chacun d'entre eux, et y apporte une justification :

1. Essais avec Acorga et Aliquat :

Les premiers tests effectués après avoir constaté les problèmes de séparation des phases ont consisté à un changement de l'extractant. En effet, ces tests sont à double objectif : constater si les problèmes rencontrés persistent lorsqu'on emploie d'autres familles de molécules pour extraire le cuivre de son complexe avec la glycine, et évaluer les performances des différents extractants. Ainsi, ces tests permettent de voir si une relation existe entre la mauvaise séparation des phases et la nature de la molécule de l'extractant.

2. Filtration de la PLS :

Bien que les PLS produites après chaque test de lixiviation soient filtrées, une séparation solide-liquide a été réalisée au filtre micropore (maillage de taille proche de 0.45µm). Ceci permet de s'assurer qu'absolument aucune particule fine solide n'est présente dans la PLS lors de l'extraction par solvant. Ceci permet donc de vérifier si la présence de particules très fines d'une taille inférieure à 4-12µm) dans le lixiviat est responsable ou non des problèmes rencontrés.

3. Variation du pH :

Comme expliqué précédemment (voir section 1.3), la capacité d'un extractant à former des complexes avec les différents métaux est principalement contrôlée par les conditions de pH dans lesquelles la réaction de complexation a lieu. Un test a donc été réalisé en augmentant le pH de la PLS à 11 (au lieu de 10) pour tenter d'établir un lien entre pH d'extraction et mauvaise séparation des phases. Ce test permet aussi de vérifier si les problèmes rencontrés sont dûs à une réaction de précipitation causée par une diminution du pH dans la PLS lors de l'extraction. Ceci serait évidemment néfaste pour l'extraction par solvant car la présence de particules solides entraîne toujours la formation de crud et une mauvaise séparation des phases.

4. Emploi de PLS synthétiques :

Des lixiviats synthétiques ont été produits afin d'établir un lien entre les problèmes rencontrés et les impuretés présentes en solution. Deux essais avec PLS synthétiques ont été réalisés. Le premier s'est fait à partir d'une solution de glycinat de cuivre produite par mélange de sulfate de cuivre hydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) à une solution de glycine. La deuxième solution synthétique a été réalisée de la même façon, mais avec un ajout de sulfate d'aluminium hydraté ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) afin de pouvoir cibler ou non l'influence de l'aluminium comme impureté dans le processus d'extraction par solvant des ions de cuivre. Les autres impuretés n'ont pas été rajoutés car leur présence dans la PLS utilisée n'est que de quelques ppm en concentration. L'objectif de ces essais est donc de tester l'hypothèse selon laquelle les impuretés (et plus spécifiquement l'aluminium) sont responsables de cette mauvaise séparation des phases.

La PLS utilisée pour chacun des tests sans solution synthétique est celle produite par l'essai de lixiviation n°2.4, car il s'agit de la PLS la plus chargée en cuivre du lot produit par les tests de lixiviation. De plus, il s'agit de l'une des seules dont le volume total était suffisant pour s'assurer à l'avance une quantité suffisante de solution pour tous les tests d'extraction par solvant. De cette manière, la composition de la solution aqueuse employée ne varie pas d'un test à l'autre. À l'exception des tests où on fait varier l'extractant, l'organique utilisé pour tous les tests est une solution contenant 5 %v/v de LIX 84-IC, 5% v/v de LIX 860N-IC, et 90% v/v de diluant. L'acide sulfurique utilisé pour la dés extraction est une simple solution concentrée ($\approx 180 \text{ g/l}$) de H_2SO_4 .

Test n°	V_A	V_O	O/A	pH	% extr.	t_m	Objectif du test
3.0	200 ml	200 ml	1	9.78	10% v/v	1 min	Cas de base
3.1	200 ml	200 ml	1	10	10% v/v	1 min	Variation : Extractant : 10% v/v d'Acorga
3.2	200 ml	200 ml	1	10	10% v/v	1 min	Variation : Extractant : 10% v/v d'Aliquat
3.3	224 ml	224 ml	1	11	10% v/v	1 min	Variation : pH de la PLS = 11
3.4	200 ml	200 ml	1	10.11	10% v/v	1 min	Variation : PLS synthétique
3.5	200 ml	200 ml	1	9.45	10% v/v	1 min	Variation : PLS synthétique + impuretés
3.6	100 ml	100 ml	1	10	10% v/v	1 min	Variation : PLS filtrée
//////	200 ml	200 ml	1	10	10% v/v	3 min	Dés extraction de l'organique chargé

Tableau 3.2 – Tableau récapitulatif des tests d'extraction par solvant et de leurs paramètres

L'objectif des tests d'extraction par solvant est donc de simuler expérimentalement le parcours des ions de cuivre depuis leur extraction d'une PLS chargée en glycinat de cuivre jusqu'à leur dés extraction de l'organique par l'acide sulfurique, et d'établir la faisabilité de ce processus.

Chapitre 4

Matériel et méthodes

4.1 Échantillonnage

L'échantillonnage d'un lot de matière consiste à préparer des échantillons de la taille désirée à partir d'une quantité plus importante de matière première. En statistiques, il s'agit de l'action de sélectionner un sous-ensemble d'individus à partir d'une population, à partir duquel on peut estimer les propriétés de la population entière. En minéralurgie, l'échantillonnage permet de produire des échantillons qui peuvent être utilisés à des fins d'analyses ou de test à partir d'un lot de matière importante. Il est très important que l'échantillonnage soit effectué de manière à ce que les échantillons soient *représentatifs* du lot initial. Ceci veut dire que si l'échantillonnage est correct, les échantillons conserveront les mêmes propriétés, composition et granulométrie que le lot initial, mais leur taille sera grandement réduite. Ainsi, si l'échantillonnage est représentatif, on peut supposer que tous les échantillons produits posséderont les mêmes propriétés et composition, qui correspondront à celles du lot de matière initial. En revanche, si on analyse un échantillon résultant d'un mauvais échantillonnage, on obtient des valeurs qui s'éloignent de la réalité des autres échantillons du lot. L'échantillon n'est donc pas *représentatif* du lot, ses propriétés et sa composition sont différents de l'ensemble.

Au cours de la campagne de tests, plusieurs méthodes d'échantillonnage ont été utilisées :

1. **Quartage** :

La méthode d'échantillonnage la plus répandue, et aussi la plus facile à réaliser, est le quartage. Cette méthode consiste à homogénéiser la matière en la mélangeant, et à la disposer en la versant progressivement sur le même point. Celle-ci va naturellement se déposer en formant un cône, et une ségrégation sur base de la granulométrie et la masse volumique des grains s'effectuera de cette manière. Ainsi, la distribution des grains à l'intérieur du cône s'effectue de manière radialement symétrique [54]. Ensuite, le cône est aplati pour former un disque, qui est alors séparé radialement en quatre parties égales en surface et en volume. Généralement, il existe des outils spécifiquement dédiés à cet usage, mais un simple objet rigide et droit comme un carton parfaitement plat peut suffire, du moment que la séparation peut s'effectuer proprement et précisément. Après cette séparation en quartiers, seuls deux d'entre eux sont conservés, et forment alors un échantillon supposé représentatif de l'ensemble de la matière initiale. Il est important de noter que lorsque deux de quartiers sont séparés pour conservations, ceux-ci doivent être opposés radialement afin de préserver la représentativité des échantillons formés si les grains ne sont pas distribués de manière symétrique autour du sommet du cône lors du versement de la matière.

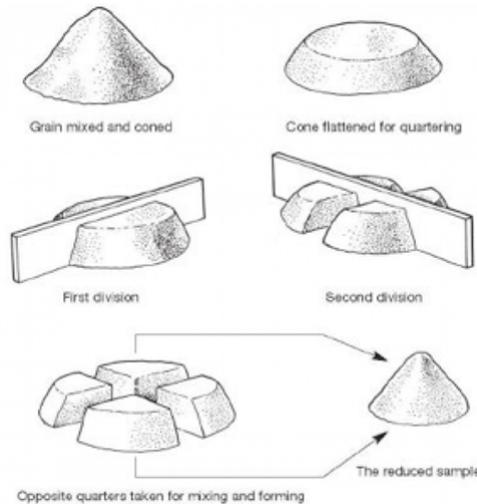


Figure 4.1 – Représentation schématique de la méthode d'échantillonnage par quartage

Cette méthode peut être répétée indéfiniment jusqu'à ce que la taille d'échantillon désirée soit obtenue, ou bien que la taille minimale requise pour qu'un échantillon soit représentatif soit atteinte. Cette taille limite dépend de certaines caractéristiques de la matière (comme par exemple la granulométrie), et est déterminée par la *théorie de Gy*.

2. **Séparation au diviseur à rifles** : Le rifflage consiste à verser la matière préalablement homogénéisée dans un appareil conçu spécifiquement pour séparer un flux de matière solide entrante en deux flux sortant de tailles égales. Cet appareil, appelé *riffle* en anglais, et *diviseur à rifles* en français, est un entonnoir rectangulaire équipé en son fond d'une grille formée par une série de goulots parallèles orientés par alternance dans des directions opposées. De cette manière, si l'on verse la matière de manière homogène à travers la grille et à flux constant dans le temps, la matière ira de manière égale dans chacun des goulots, et le flux sera ainsi séparé aléatoirement en deux parties équivalentes.

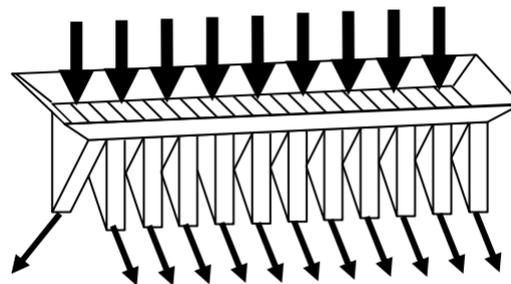


Figure 4.2 – Représentation schématique de la méthode d'échantillonnage par séparation au diviseur à rifles

De nouveau, cette méthode peut être répétée (dans les limites de la théorie de Gy) jusqu'à ce que la taille d'échantillon désirée soit obtenue à partir d'un lot de taille trop importante.

Il est important de préciser que pour que l'échantillonnage soit représentatif et s'effectue correctement, il faut que la matière traitée soit parfaitement homogénéisée par mélange (généralement manuel), et parfaitement sèche, afin d'éviter des effets d'agglomération et de mauvaise ségrégation à cause de l'humidité. Il est aussi impératif que le mouvement de la matière lors de la ségrégation (lorsqu'on la verse sur le sommet

du cône pendant un quartage, ou dans la grille du diviseur à rifles) et son flux soient constants à tout moment, sans quoi sa séparation serait imprécise et inégale. Il faut aussi noter qu'une combinaison de deux ou plusieurs échantillons représentatifs résulte aussi en un échantillon représentatif. Il est donc possible de combiner plusieurs échantillons puis de les séparer de nouveau pour obtenir la taille d'échantillon désirée si celle-ci n'est pas atteignable par l'échantillonnage initial.

L'échantillonnage a été réalisé pour ce travail à partir d'un lot d'environ 9.34 kg de matière. Tout d'abord, l'ensemble du lot a été placé à l'étuve pour séchage à 60°C pendant 24h. La matière a été mélangée manuellement à intervalles réguliers afin de s'assurer que l'entièreté de l'eau présente au centre du lot de matière soit exposée au flux d'air chaud à l'intérieur de l'étuve et puisse s'évaporer.



Figure 4.3 – Lot initial de matière avant la mise à l'étuve et l'échantillonnage

Une fois la matière sèche et homogénéisée, l'échantillonnage a été réalisé par séparation au diviseur à rifles. Puisque chaque passage de la matière dans le diviseur à rifles divise la taille des sous-échantillons par deux, un grand nombre de séparations a été fait pour pouvoir produire des échantillons d'une taille désirée et prêts à l'emploi direct pour les tests de lixiviation. La technique de quartage décrite précédemment a quant à elle été employée en fin de test lorsque la quantité de matière restante était trop importante (>150g) pour procéder à une perte au feu sur son entièreté.

4.1.1 Échantillons produits

Comme mentionné, les échantillons de matière initiale ont été produits par de nombreuses séparations au diviseur à rifles d'un unique lot de matière. Initialement, la composition de ce lot n'était connue qu'approximativement par le biais d'une simple analyse XRF sur une faible quantité de matière (réalisée par le laboratoire d'analyse de COMET à Obourg avant le début du travail). Les résultats de cette analyse préliminaire sont indiqués dans le tableau 4.1 :

Al [%]	Cu [%]	Fe [%]	Zn [%]	Pb [%]	Mg [%]	SiO ₂ [%]	CaO [%]
2.66	2.87	0.21	0.17	0.45	0.96	1.96	11.10

Tableau 4.1 – Composition en éléments métalliques par analyse préliminaire du lot de matière utilisé pour les tests de lixiviation

Après chaque test, une fois que les volumes et les compositions de chaque flux de matière sortant sont connues, il est possible de reconstituer par calcul la composition de la matière entrante. Comme expliqué

précédemment (dans la section 3.1.3), cela suppose qu'aucune perte n'a eu lieu durant le test. Le tableau ci-dessous reprend chacun des échantillons de matière utilisés lors de la campagne de tests de lixiviation, et leurs compositions massiques reconstituées :

Test n°	m [g]	Composition					
		Al [%]	Cu [%]	Fe [%]	Mg [%]	Pb [%]	Zn [%]
1.1	237.73	3.29	2.59	0.16	1.07	0.07	0.11
1.2	234.31	2.90	2.36	0.12	/	0.05	0.09
2.0	189.43	3.23	1.86	0.14	/	0.03	0.12
2.1	184.93	3.38	2.44	0.13	1.15	0.05	0.12
2.2	179.06	2.90	2.69	0.11	0.91	0.03	0.09
2.3	177.22	3.17	2.79	0.13	1.06	0.01	0.07
2.4	291.79	3.31	2.27	0.15	1.12	0.01	0.11
2.5	157.17	1.41	1.31	0.06	0.44	0.01	0.04
2.6	154.36	3.27	2.08	0.14	1.10	0.02	0.09
2.7	153.94	3.40	2.17	0.15	1.10	0.03	0.11

Tableau 4.2 – Tableau récapitulatif des échantillons générés et utilisés lors de chaque test de lixiviation

On peut voir par ce tableau que la composition par élément des différents échantillons est assez variable. Cela montre que l'échantillonnage n'a pas été réalisé parfaitement car par définition, un échantillonnage idéal résulte en plusieurs échantillons de compositions exactement égales entre elles. Les échantillons produits n'ont pas pu être considérés comme suffisamment représentatifs du lot initial. Initialement, comme la composition exacte des échantillons n'était pas connue avant le test (d'autant plus que la méthode analytique principale utilisée pour ce travail est destructive, voir section 4.5.1), les résultats de l'analyse préliminaire présentée au tableau 4.1 ont été utilisés pour le calcul des quantités de glycine et de NH_3 (lorsque c'était pertinent) nécessaires en amont de chaque test. Pour corriger la variation de composition des échantillons, une moyenne arithmétique des compositions des échantillons utilisés a été calculée. Cette composition moyenne est reprise dans le tableau suivant :

Al [%]	Cu [%]	Fe [%]	Mg [%]	Pb [%]	Zn [%]
3.20	2.42	0.14	1.07	0.04	0.10

Tableau 4.3 – Composition en éléments métalliques du lot de matière utilisé pour les tests de lixiviation, calculée sur base d'une moyenne arithmétique de celles des flux de matières sortants

Il est important de souligner que deux des dix échantillons utilisés durant cette campagne d'expériences n'ont pas été utilisés dans le calcul de cette moyenne. En effet, les compositions de la matière des tests 2.0 et 2.5 présentent une trop grande variance par rapport au reste des données. De plus, la moyenne des compositions en magnésium a été calculée sur base de sept échantillons, et non pas huit par manque de données pour le test 1.2. Cette moyenne est ensuite utilisée comme composition d'entrée dans la présentation des résultats pour la suite de ce travail. Cette moyenne est aussi utilisée dans le calcul de la précision relative à chaque métal pour tous les tests.

4.2 Lixiviation

4.2.1 Matériel

Les masses de glycine en poudre et de soude en pastilles ont été pesées à l'aide d'un verre de montre taré et une balance conventionnelle avec une précision allant jusqu'au centième de gramme. De même, les

solutions de PLS et de lavage en fin de test ont également été pesées avec la même balance. Les solutions ont été préparées à l'aide de ballons jaugés afin de connaître exactement leurs volumes. Chaque test de lixiviation a été effectué dans un réacteur Bionet de type F0-baby Benchtop bioreactor. Ce réacteur possède une cuve de volume utile maximal de 3L, et est équipé d'une série de sondes et de capteurs intégrés :

- **Sonde pH** : Mesure indirectement via une électrode la concentration de la solutions en ions H^+ , qui est un indicateur de l'acidité d'une solution.
- **Sonde ORP** : Mesure le potentiel oxydoréducteur régnant dans le milieu réactionnel. Une électrode Ag/AgCl a été utilisée dans ce travail. Pour faire correspondre la valeur du potentiel à celui qui aurait été mesuré par une électrode standard à hydrogène (SHE), il faut ajouter 199 mV à la mesure. Cette opération a été appliquée à tous les graphes indiquant le potentiel oxydo-réducteur d'un test présentés dans ce travail.
- **Sonde DO** : Mesure la concentration du milieu en oxygène dissous, exprimé en pourcentage d'une valeur standard. Il est important de préciser que ce pourcentage n'indique pas la saturation du milieu en oxygène dissous, elle aussi indiquée habituellement en pourcentage. La sonde DO utilisée dans ce travail est une sonde optique, c'est-à-dire que son fonctionnement est basé sur le principe de la *fluorescence*. La fluorescence est un phénomène observé lorsqu'un matériau (appelé un *luminophore*) capable d'absorber l'énergie de la lumière est éclairé. Les électrons contenus dans ce matériau passent alors à un état d'excitation, et émettent de la lumière (ils *fluorescent*) lorsqu'ils reviennent à leur état normal. Lorsque des molécules d'oxygène interagissent avec un matériau luminophore à l'état excité, de l'énergie leur est transmise, et le temps de fluorescence du matériau, mais aussi sa fluorescence elle-même est alors réduite. On parle d'*extinction de fluorescence*. Les sondes DO optiques sont équipées de capteurs permettant de détecter des changements dans l'intensité et la durée de la fluorescence d'un matériau luminophore intégré, et de les relier à la concentration en oxygène via la formule de Stern-Volmer [55] :

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\tau}{\tau_0} = 1 + K_{SV}C_{O_2} \quad (4.1)$$

Où I est l'intensité mesurée de la fluorescence, I_0 est celle de référence (lorsqu'aucune interaction avec des molécules d'oxygène n'a lieu), τ est la durée de fluorescence mesurée et τ_0 en est la valeur de référence (sans oxygène), K_{SV} est une constante d'extinction de fluorescence spécifique au matériau luminophore, et C_{O_2} est la concentration en oxygène dissous du milieu que l'on cherche à connaître. La sonde DO utilisée dans ce travail est donc une sonde capable de mesurer la concentration en oxygène dissous en détectant les changements de fluorescence lorsqu'un matériau luminophore intégré interagit avec les molécules d'oxygène du milieu réactionnel.

- **Thermomètre** : Capteur de température inséré dans une tige protectrice qui est plongée dans le milieu réactionnel. Contrairement aux autres sondes, le thermomètre n'a été utilisé que lors du test de variation de la température (Test n° 2.6, voir tableau 3.1). On considère que la température durant les autres tests était proche de la température ambiante, qui était généralement située autour de 20 à 25°C. Cette hypothèse néglige les effets de chaleurs apportés par la friction entre l'agitateur et la solution.

Le réacteur est aussi équipé d'un logiciel permettant d'afficher en direct toutes les variables mesurées par les capteurs listés ci-dessus. Ce logiciel permet aussi de contrôler en continu certaines de ces variables, comme la température ou le pH. La température est régulée via le thermomètre et une chemise chauffante équipée de résistances électriques, et attachée autour de la cuve en verre du réacteur. Une boucle de contrôle est également implémentée pour réguler le pH en continu par pompage d'une solution de soude (NaOH 1M) via une pompe péristaltique munie d'un tube en polymère résistant. De l'air est injecté dans le réacteur via un tube allant jusqu'au fond de la cuve et muni de fins trous afin d'assurer un apport constant d'oxygène durant l'entièreté du test. L'air injecté est directement prélevé à partir du réseau d'air

pressurisé disponible dans le laboratoire.

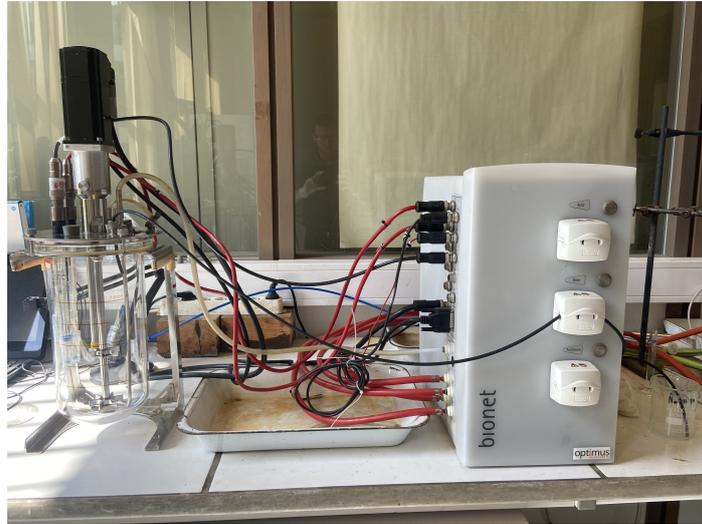


Figure 4.4 – Équipement utilisé pour la lixiviation

Durant chaque test, des échantillons sont prélevés via une pipette passée au travers de l'ouverture du couvercle métallique du réacteur, et filtrés à l'aide de filtres papier Whatman 589/2 (taille de maille comprise entre 4-12 μm) de petite taille. Le volume de chaque échantillon est mesuré à l'aide d'un tube gradué de 25 ml en Pyrex.

La filtration de la solution enrichie et des solutions de lavage a été réalisée pour chaque test à l'aide de filtres papier Whatman 589/2 placés dans un entonnoir et pesés au préalable. Les solutions filtrées, après leur passage par le filtre papier, ont été récoltées directement dans un erlenmeyer d'un volume de 2L équipé d'un tuyau annexe sur son côté relié à une pompe à air, ce qui permet de créer le vide dans le récipient. Un récipient tampon est placé entre l'erlenmeyer de récolte et la pompe afin d'éviter que des liquides n'entrent dans la pompe lorsqu'elle est en fonctionnement.



Figure 4.5 – Équipement utilisé pour la filtration : Entonnoir contenant le filtre papier, Erlenmeyer de récolte, tube relié à un récipient tampon (arrière-plan), et pompe (hors image)

4.2.2 Méthodes

Calibration des sondes

Il est important de s'assurer que toutes les sondes utilisées durant chaque test soient correctement calibrées, sans quoi les valeurs mesurées pourraient ne pas correspondre à la réalité et mener à des résultats erronés. La calibration de chaque sonde s'est faite avant le début de chaque test via l'intermédiaire du logiciel intégré au réacteur, et selon les procédures propre à chaque sonde. Il est important de noter que les mesures prises par la sonde à oxygène dissous sont exprimées en valeurs relatives à la valeur initiale au moment de la calibration. Si par exemple l'écran affiche "DO : 50%" cela signifie que la quantité d'oxygène dissous dans le milieu réactionnel aura diminué de moitié par rapport au début du test. Puisque la valeur de référence doit être redéfinie au début de chaque test, il est nécessaire de recalibrer la sonde à chaque fois. Le logiciel de contrôle des paramètres de lixiviation n'affichant pas la valeur absolue de la concentration des solutions mesurées en oxygène dissous (en ppm ou en % de saturation), il n'a jamais été possible de connaître la concentration en oxygène dissous du milieu réactionnel, mais uniquement son évolution relative durant chaque test.

Préparation et démarrage du test

Un échantillon de matière (préparé au préalable par échantillonnage, voir section 4.1) sèche de masse connue est sélectionné, et la masse de liquide nécessaire pour obtenir le pourcentage de solides nécessaire est calculée via la formule :

$$\%Sol. = \frac{m_S}{m_S + m_L} \Leftrightarrow m_L = \frac{1 - \%Sol.}{\%Sol.} m_S$$

Sur base de la composition recalculée de la matière entrante (voir section 4.1) et de la valeur du ratio Gly/Cu désirée pour le test, la masse de glycine est calculée, pesée et préparée dans un volume d'eau déionisée connu en considérant $\rho_{H_2O} = 1g/cm^3$). Ce volume de solution de glycine dissoute est versé à l'intérieur du réacteur. Ensuite, une solution de NaOH 1M (on considère $\rho_{NaOH,1M} = 1,04g/cm^3$) est injectée progressivement dans le réacteur jusqu'à ce que le pH désiré pour le test (10 dans tous les cas, à l'exception du test 2.7, où celle-ci est fixée à 11) soit atteint. La masse totale de solution est ensuite corrigée avec de l'eau déionisée pour obtenir la valeur de $\%Sol.$ ciblée par le test. Il est important de noter que l'agitateur est activé durant toutes ces opérations pour assurer un bon mélange et garantir que le pH soit homogène dans la solution. Ensuite, l'arrivage d'air (et éventuellement la régulation de la température dans le cas où un contrôle de celle-ci est effectué) est activé pour obtenir des conditions représentatives du test. La sonde DO peut alors être calibrée selon la procédure qui lui est propre. Une fois la sonde DO calibrée, l'arrivage d'air est éteint pour garder le contrôle sur le moment précis où le test commence.

Une fois que la solution liquide est prête et dans le réacteur, on procède à l'ajout de matière solide. La vanne d'air est ensuite déplacée en position ouverte et réglée au débit désiré (pour tous les tests, on a considéré un débit de 4L/min. Puisque la réaction d'oxydation du cuivre (équation 2.2) ne peut pas avoir lieu sans apport d'oxygène, on considère que le test démarre dès lors que l'injection d'air est activée. Les boucles de contrôle pertinentes pour le test (température, pH) sont aussi activées à ce moment-là, de même que l'enregistrement continu des données (température, pH, volume de base ajoutée, ORP, DO, etc...).

Durant le test

Durant le test, des échantillons de solution sont prélevés à des intervalles de temps réguliers (30 min, 1, 2, 4, et 22h pour la plupart des tests). Ces échantillons sont prélevés directement à travers une ouverture du couvercle du réacteur à l'aide d'une pipette graduée et passés dans un filtre papier de petite taille. La solution filtrée est récoltée via un entonnoir dans un tube gradué de 25 ml. Le volume précis de chaque

échantillon est ainsi noté et la solution est conservé dans un pot pour analyse. Une attention particulière est aussi accordée au récipient de solution de NaOH 1M à partir de laquelle l'appareil pompe pour contrôler le pH. En effet, pour éviter qu'il ne tombe à court durant la nuit, de la soude est ajoutée en fin de journée pour s'assurer qu'il y en ait en quantité suffisante tout au long du test.

Fin du test

Une fois le temps de résidence t_r écoulé, on met fin au test en arrêtant l'injection d'air, l'agitation, les boucles de contrôles, et l'enregistrement continu des données. Les sondes sont précautionneusement retirées du réacteur et nettoyées à l'eau déionisée. Le couvercle du réacteur est retiré, la cuve du réacteur est enlevée de son support, et son contenu est versé au travers d'un tamis d'une taille de maille de 1mm. La masse solide retenue est conservée et constituera le résidu solide grossier de chaque test. La PLS trouble qui est passée au travers du tamis est récupérée dans un bécher de 2L et est filtrée à l'aide du dispositif décrit précédemment (voir section 4.2.1). Cette PLS filtrée est ensuite pesée à la balance, et son volume total est pris dans un tube gradué de 2L. Le résidu solide, ainsi que tout le matériel qui a été en contact avec la PLS (Cuve, agitateur, couvercle, béchers) est rincé abondamment à l'eau déionisée. Toutes les eaux de rinçage sont récoltées dans le même récipient et constitueront les eaux de lavage de chaque test. Ces eaux de lavage (abrégées en "WASH") seront filtrées, pesées, et leur volume total sera pris dans le même grand tube gradué de 2L (nettoyé entre-temps). Enfin, une fois l'étape de filtration terminée, le filtre papier mouillé est retiré de son entonnoir, pesé, placé sur un grand verre de montre taré, et mis à l'étuve pour séchage. Le résidu solide grossier, une fois rincé, est aussi placé sur un verre de montre taré au préalable, pesé et mis à l'étuve pour séchage. Des échantillons de solutions de lavage et de PLS sont finalement récupérés, placés dans des pots et envoyés en analyse. Les solutions de PLS sont conservées dans des bouteilles en plastiques pour utilisation ultérieure.

Traitement des données

Une fois que le test est terminé, et que tous les échantillons de flux de matières sortants (échantillons, PLS, solution de lavage, résidu fin et grossier) ont été analysés, un *bilan métallurgique* (aussi abrégé en *bilan métal*) est établi. Ce bilan est un tableau reprenant les compositions par élément de chaque flux de matière entrant et sortant lors d'un test, et indique aussi le rendement d'extraction pour chaque élément métallique analysé. La figure 4.6 illustre un exemple de bilan métallurgique réalisé après un test de lixiviation :

BILAN MÉTAL 2.4:

INPUT											OUTPUT											Précision		Rdmt Extraction												
Solution initiale			Solide			NaOH 1M			TOTAL			Digestat (=PLS)			Lavages			Résidu grossier			Résidu fin			TOTAL		%	%									
Volume [ml]:	Masse hum. [g]:	-	Volume [ml]:	Masse sèche [g]:	291,79	Volume [ml]:	222,9	MS [g]:	231,82	TOTAL	Volume [ml]:	1350	Volume [ml]:	2510	Masse hum. [g]:	353,59	Masse hum. [g]:	18,05	Volume [ml]:	15	Volume [ml]:	16,5	M [g]:	-	M [g]:			-	M [g]:	-						
M [g]:	1471,9	-	Masse sèche [g]:	291,79	-	MS [g]:	231,82	-	231,82	-	M [g]:	1345,4	M [g]:	2471,4	Masse sèche [g]:	275,66	Masse sèche [g]:	9,32	M [g]:	15	M [g]:	16,5	M [g]:	-	M [g]:	-	M [g]:	-								
MV [g/ml]:	1	-	Humidité [%]:	-	-	MV [g/ml]:	1,04	-	1,04	-	MV [g/ml]:	0,997	MV [g/ml]:	0,985	Humidité [%]:	22,04%	Humidité [%]:	48,37%	MV [g/ml]:	-	MV [g/ml]:	-	MV [g/ml]:	-	MV [g/ml]:	-	MV [g/ml]:	-								
Elem	[g/l]	[g]	[%]	[g/l]	[g]	[%]	[g/l]	[g]	[%]	[g]	[g/l]	[g]	[%]	[g/l]	[g]	[%]	[g/l]	[g]	[%]	[g]	[g]	[%]	[g]	[g]	[%]	[g]	[g]	[%]	[g]	[g]	[%]					
Al	0	0	0,00%	3,20%	9,34	100,00%	0	0	0,00%	9,34	0,14	0,19	1,93%	0,01	0,03	0,29%	3,23%	8,90	92,19%	5,76%	0,54	5,56%	9,66	0,14	0,19	1,93%	0,01	0,03	0,29%	3,23%	8,90	92,19%	5,76%	0,54	5,56%	9,66
Cu	0	0	0,00%	2,42%	7,07	100,00%	0	0	0,00%	7,07	3,23	4,37	66,04%	0,34	0,85	12,83%	0,41%	1,13	17,10%	1,84%	0,17	2,59%	6,61	3,23	4,37	66,04%	0,34	0,85	12,83%	0,41%	1,13	17,10%	1,84%	0,17	2,59%	6,61
Fe	0	0	0,00%	0,14%	0,40	100,00%	0	0	0,00%	0,40	0,00	0,00	0,00%	0,00	0,00	0,00%	0,12%	0,33	78,02%	1,00%	0,09	21,98%	0,42	0,00	0,00	0,00%	0,00	0,00	0,00%	0,12%	0,33	78,02%	1,00%	0,09	21,98%	0,42
Mg	0	0	0,00%	1,07%	3,14	100,00%	0	0	0,00%	3,14	0,00	0,01	0,17%	0,00	0,00	0,00%	1,12%	3,09	94,40%	1,90%	0,18	5,41%	3,27	0,00	0,01	0,17%	0,00	0,00	0,00%	1,12%	3,09	94,40%	1,90%	0,18	5,41%	3,27
Pb	0	0	0,00%	0,04%	0,10	100,00%	0	0	0,00%	0,10	0,02	0,02	59,13%	0,00	0,00	0,00%	0,00%	0,00	0,00%	0,15%	0,01	38,27%	0,04	0,02	0,02	59,13%	0,00	0,00	0,00%	0,00%	0,00	0,00%	0,15%	0,01	38,27%	0,04
Zn	0	0	0,00%	0,10%	0,28	100,00%	0	0	0,00%	0,28	0,05	0,07	22,09%	0,00	0,00	0,00%	0,08%	0,22	70,76%	0,21%	0,02	6,28%	0,31	0,05	0,07	22,09%	0,00	0,00	0,00%	0,08%	0,22	70,76%	0,21%	0,02	6,28%	0,31
pH				S/(S+L)							pH	10		pH																						

ÉCHANTILLONS INTERMÉDIAIRES																
JNG 1806 001			JNG 1806 002			JNG 1806 003			JNG 1806 004			JNG 1806 005				
V [ml]:	M [g]:	MV [g/ml]:	V [ml]:	M [g]:	MV [g/ml]:	V [ml]:	M [g]:	MV [g/ml]:	V [ml]:	M [g]:	MV [g/ml]:	V [ml]:	M [g]:	MV [g/ml]:		
11,5	-	-	17	-	-	14,5	-	-	15	-	-	16,5	-	-		
0,01	0,00	0,0%	0,02	0,00	0,0%	0,03	0,00	0,0%	0,05	0,00	0,0%	0,14	0,00	0,0%		
0,35	0,00	0,1%	0,50	0,01	0,1%	0,81	0,01	0,2%	1,37	0,02	0,3%	3,02	0,05	0,8%		
0,00	0,00	0,0%	0,00	0,00	0,0%	0,00	0,00	0,0%	0,00	0,00	0,0%	0,00	0,00	0,0%		
0,01	0,00	0,0%	0,01	0,00	0,0%	0,01	0,00	0,0%	0,01	0,00	0,0%	0,00	0,00	0,0%		
0,01	0,00	0,3%	0,01	0,00	0,6%	0,01	0,00	0,5%	0,02	0,00	0,6%	0,01	0,00	0,6%		
0,03	0,00	0,1%	0,03	0,00	0,2%	0,03	0,00	0,2%	0,04	0,00	0,2%	0,05	0,00	0,3%		

Figure 4.6 – exemple typique d'organisation d'un bilan métallurgique après un test de lixiviation (test 2.4)

Dans ce bilan, on retrouve les compositions et les volumes/masses des flux entrants (en rouge sur la figure 4.6), sortants (en vert) et intermédiaires (pour les prises de volumes durant le test, en orange). Le bilan métallurgique reprend aussi le rendement d'extraction pour chaque métal (en bleu, colonne de droite), calculé par l'équation 3.2. Une autre donnée importante pour un bilan métallurgique est la *précision* (en bleu, colonne de gauche sur la figure 4.6). Cette grandeur représente pour chaque métal analysé le "degré de fiabilité" d'un bilan métallurgique et se calcule de la manière suivante :

$$Précision(\%) = \frac{\sum_i m_{M_0,i}}{\sum_j m_{M_f,j}} \quad (4.2)$$

Où $m_{M_0,i}$ représente la masse totale d'un élément métallique M présente dans chaque flux entrant i d'un test, et $m_{M_f,j}$ la masse totale d'un élément métallique M présente dans chaque flux sortant j . La précision est donc une comparaison par métal entre le contenu total en entrée et en sortie d'un test. Plus cette valeur est proche de l'unité, plus le test peut être considéré comme fiable, et donc plus la valeur du rendement d'extraction peut être considérée comme proche de la réalité. Les bilans métallurgiques pour chaque test sont repris en paysage dans les annexes.

Le bilan métallurgique ne permet cependant de connaître le rendement d'extraction qu'à la fin d'un test. Pour connaître son évolution au cours du temps durant le test, il faut repartir de l'équation 3.2. Comme des échantillons de solution chargée de cuivre sont prélevés durant chaque test, leur concentration est considérée comme représentative de la concentration du volume total de la solution à un moment t , et on a :

$$\%Ext.[M](t) = \frac{[M]_t V_{tot}(t)}{m_{M_0}} \quad (4.3)$$

Où $[M]_t$ représente la concentration en métal M connue par analyse de l'échantillon pris au temps t , m_{M_0} est la masse totale du métal M dans la matière solide avant le début du test, tandis que $V_{tot}(t)$ est le volume total de solution au temps t . V_{tot} est donc une variable qui dépend du temps écoulé depuis le début du test, et est calculé par addition de différentes contributions :

$$V_{tot}(t) = V_0 + V_{NaOH}(t) - V_{éch.}(t) - V_{évap.}(t) \quad (4.4)$$

Où

- V_0 représente le volume initial de solution au début du test (volumes de NaOH et NH_3 initiaux compris)
- $V_{NaOH}(t)$ indique le volume cumulatif de NaOH injecté dans le réacteur depuis le début du test jusqu'au temps t
- $V_{éch.}(t)$ est le volume cumulatif des échantillons prélevés durant le test jusqu'au temps t
- $V_{évap.}(t)$ est le volume total perdu par évaporation durant le test jusqu'au temps t

$V_{NaOH}(t)$ et $V_{éch.}(t)$ sont connus respectivement par le biais de la pompe péristaltique intégrée au système de contrôle du pH, et par mesure directe. $V_{évap.}(t)$ n'est en revanche pas connu directement et se calcule comme suit :

$$V_{évap.}(t) = \left[V_0 - V_{PLS} - \rho_{H_2O}(m_h - m_s) \right] \times \frac{t}{t_r} \quad (4.5)$$

Où :

- V_{PLS} est le volume total de PLS mesuré en fin de test
- ρ_{H_2O} est la masse volumique de l'eau (supposée égale à 1 g/ml)
- $m_h - m_s$ est l'eau totale retenue dans la matière solide après la filtration (avec m_h la masse totale des résidus grossier et fin avant leur séchage à l'étuve, et m_s leur masse sèche totale)

- t_r est le temps de résidence total du test (défini en section 3.1.1, exprimé en heures)
- t représente le temps écoulé depuis le début du test (en heures)

Cette formule est établie en faisant l'hypothèse que le taux d'évaporation est constant durant l'entièreté du test, et que la seule espèce perdue par évaporation est l'eau. La formule 4.5 calcule donc le volume cumulé perdu par évaporation en calculant la différence entre le volume initial et le volume final de solution et en distribuant cette différence uniformément à travers la durée du test.

Le rendement d'extraction d'un métal au cours du temps peut donc être calculé par injection des équations 4.4 et 4.5 dans l'équation 4.3. Ceci permet d'établir des courbes d'extraction des différents métaux au cours temps pour chaque test, comme illustré à la figure 4.7 :

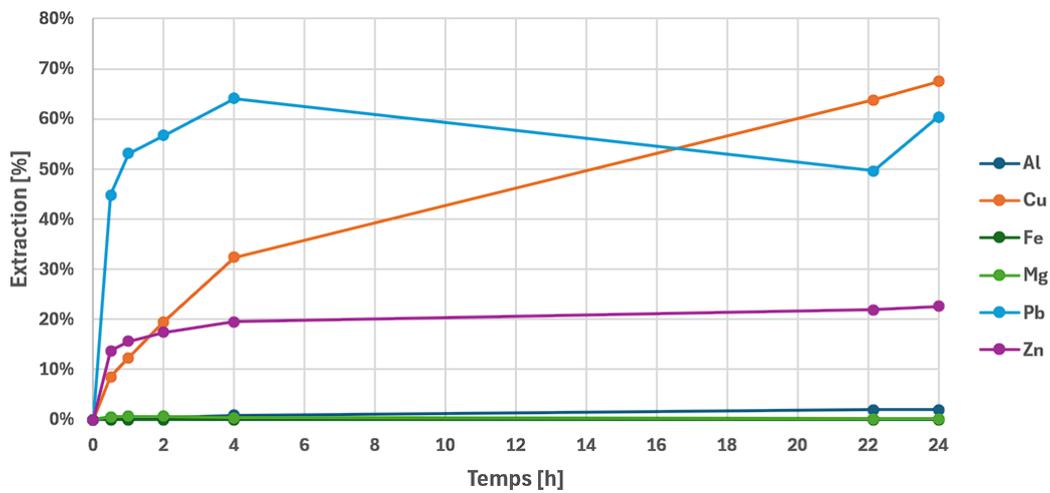


Figure 4.7 – exemple typique d'évolution des taux d'extraction des différents métaux lors d'un test de lixiviation (test 2.4)

4.3 Extraction par solvant

4.3.1 Matériel

Préparation des solutions

Pour chacun des tests d'extraction par solvant, les volumes de solution aqueuse sont prélevés directement depuis la même bouteille de PLS conservée. En gardant la même solution pour chacun des tests, on s'assure que les conditions d'extractions sont les mêmes, notamment en termes de pH et de concentrations en cuivre et en impuretés. Les mélanges de diluant et d'extractant ont tous été préparés dans des ballons jaugés afin de garantir une précision suffisante au niveau de leurs concentrations respectives dans l'organique. L'acide sulfurique utilisé lors de la dés extraction (on parle donc de l'*électrolyte vierge*) est préparé à partir d'acide sulfurique concentré à 96% v/v. La solution d'acide préparée est concentrée à environ 180 g/l, ce qui est suffisant pour déplacer l'équilibre de la réaction 1.1 dans le sens de la dés extraction du cuivre.

Tests d'extraction par solvant

Le matériel basique pour chacun des essais d'extraction par solvant est fondamentalement le même : Les solution aqueuses et organiques sont mises en contact dans un berlin de rapport hauteur/diamètre élevé afin d'empêcher un débordement par formation de vortex durant l'agitation. Cela permet aussi de s'assurer que l'agitateur est entièrement immergé durant la mise en contact des solution, malgré les faibles

volumes utilisés. Le mélange est réalisé à l'aide d'un moteur suspendu à une tige métallique par une noix de serrage, et muni d'un agitateur en polypropylène. La séparation des phases est réalisée dans une ampoule à décanter de 500 ml, et la récolte des solutions après séparation se fait dans des berlins dédiés.



Figure 4.8 – Équipement utilisé pour les tests d'extraction par solvant

Lorsque le test d'extraction par solvant nécessite une variation du pH, ou la préparation d'une solution synthétique, un agitateur magnétique et une puce sont utilisées en tandem avec un pH mètre calibré pour les bases au préalable (avec deux tampons de pH 7 et 10 respectivement). Lors des filtrations au micropore, un filtre de maillage de taille $\simeq 0.45 \mu\text{m}$ est utilisé avec une pompe à vide, de manière similaire aux filtrations effectuées à la fin de chaque test de lixiviation (voir section 4.2.1).

4.3.2 Méthodes

Dans l'ensemble, tous les tests d'extraction par solvant ont suivi la même procédure. Les méthodes décrites ci-après s'appliquent donc à tous les essais d'extraction, mais aussi de dés extraction. Les particularités de chaque test sont ensuite décrites.

Tout d'abord, les volumes d'aqueux et d'organique nécessaires sont mis en contact par agitation. L'agitateur est immergé dans le berlin de manière à ce que les pales soient entièrement plongées dans la phase aqueuse (qui se trouve donc au fond, en-dessous de l'organique). L'agitation est maintenue jusqu'à ce que le temps de mélange prédéterminé soit écoulé. L'agitateur est alors retiré du berlin, et le contenu de ce dernier est versé dans l'ampoule à décanter pour séparation des phases. Une fois que les phases ont été jugées suffisamment séparées, le robinet de l'ampoule est ouvert pour laisser l'aqueux s'écouler entièrement par le bas dans un berlin dédié. La phase organique est quant à elle versée par le goulot supérieur de l'ampoule dans un autre berlin dédié. Verser l'organique par le dessus permet de faire en sorte que l'organique n'entre pas dans le robinet, ce qui facilite par la suite le nettoyage de l'ampoule.

Les figures 4.9 et 4.10 illustrent respectivement les flux entrants de chaque test d'extraction et de dés extraction, ainsi que le traitement des différents flux sortants. Lorsqu'une extraction du cuivre à partir d'une PLS et d'un organique vierge (noté OV sur la figure 4.9) est effectuée, le raffinat (RAF sur la figure 4.9)

est filtré au micropore, et un volume d'environ 20 ml est conservé pour analyse. L'organique chargé (abrégé en OC) est conservé dans son entièreté pour une dés extraction ultérieure du cuivre par l'acide sulfurique. Par contre, lorsqu'une dés extraction est effectuée, l'organique chargé est mis en contact avec de l'acide sulfurique concentré vierge (c'est-à-dire qui n'a pas été utilisé auparavant pour une dés extraction, et qui ne contient donc aucun cuivre). L'acide sulfurique chargé en cuivre après la dés extraction (que l'on appelle *Électrolyte chargé*, EC sur la figure 4.10) est conservé pour analyse, tandis que l'organique *strippé* (OC sur la figure 4.10), donc appauvri en cuivre, est jeté.

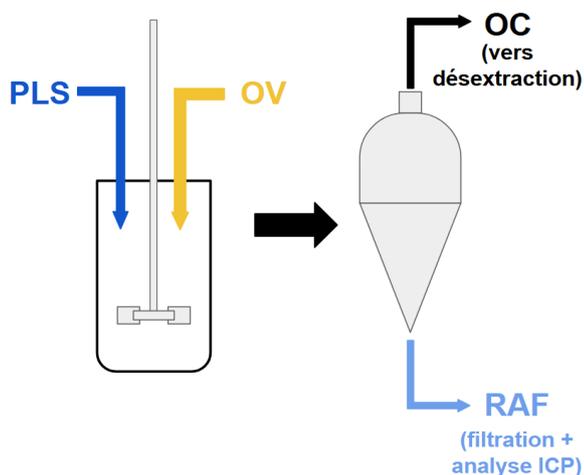


Figure 4.9 – Extraction du cuivre à partir d'une PLS

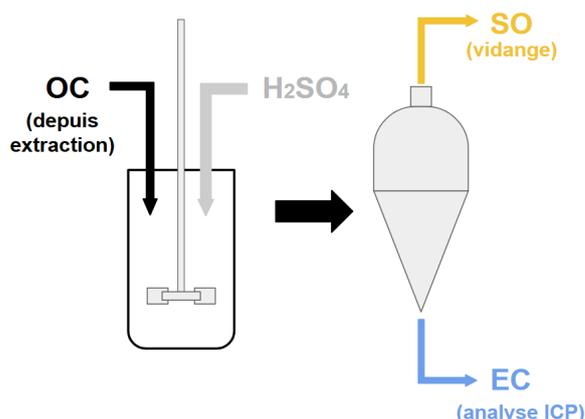


Figure 4.10 – Dés extraction du cuivre à partir d'un organique chargé

Lorsque le test d'extraction par solvant nécessite une PLS à un pH plus élevé, son ajustement est fait par ajout de NaOH 1M dans la PLS, et le volume total résultant est noté. Un volume équivalent d'organique vierge est ensuite prélevé pour conserver un ratio O/A de 1. Le test d'extraction qui s'ensuit se déroule ensuite conformément à la méthode expliquée précédemment. Lorsque le test d'extraction nécessite un organique contenant un extractant différent, celui-ci est préparé de la même façon que pour tous les autres tests, mais dans des récipients de volumes plus petits (on ne prépare plus un litre d'organique, mais seulement 200 ml). La préparation de toutes les solutions, qu'elles soient aqueuses ou organiques, et tous les tests d'extraction et de dés extraction se sont déroulés sous une hotte afin d'éviter une exposition aux vapeurs d'acides et d'organiques qui pourraient être produites

4.4 Compatibilité chimique du matériel

Une attention particulière a été portée sur la compatibilité chimique des instruments et du matériel utilisé pour tous les tests réalisés durant ce travail. Une bonne compatibilité chimique entre deux éléments (par exemple, un agitateur et la solution) signifie que les réactions chimiques qui ont lieu lorsqu'ils sont mis en contact n'est pas significative. En revanche, une mauvaise compatibilité chimique de l'équipement avec les solutions et les produits utilisés durant les tests pourrait entraîner une dégradation du matériel, ainsi qu'une contamination des solutions. La table ci-dessous liste les différents éléments utilisés durant les tests de lixiviation et d'extraction par solvant, et indique leur compatibilité chimique avec les solutions auxquelles ils ont été exposés :

Catégorie de tests	Matériel	Matériau	Solution	Compatibilité Solution-matériau
LIX	Agitateur	Acier Inox 316L	NaOH	Bonne, effets mineurs [56]
	Couvercle du réacteur			
	Sonde DO			
	Réacteur	Verre de borosilicate	NaOH	Bonne, faible contamination si contact >30j [57]
	Verrerie			
Tube pour pompe NaOH	Norprène	NaOH	Excellente [58]	
SX	Agitateur	Polypropylène	NaOH	Excellente [59]
			Kérosène	Bonne, effets mineurs [59]
			H ₂ SO ₄ (~10%)	Excellente [59]
	Verrerie	Verre de Borosilicate	NaOH	Bonne, faible contamination si contact >30j [57]
			Kérosène	Excellente [57]
			H ₂ SO ₄ (~10%)	Excellente [57]

Tableau 4.4 – Table reprenant la compatibilité chimique de l'équipement avec les solutions utilisées durant ce travail

4.5 Analyse des solutions et résidus solides

Lorsqu'un échantillon est envoyé en analyse (qu'il soit solide ou liquide), celui-ci subit selon la méthode utilisée une série de manipulations qui le préparent à l'analyse. Cette section décrit la procédure de préparation des échantillons et le principe de fonctionnement de chacune des méthodes utilisées pour analyser la composition des échantillons générés par les tests réalisés durant ce travail.

4.5.1 ICP-OES

Préparation des échantillons

Lorsqu'un échantillon liquide est produit (par exemple, une prise de volume pour la cinétique durant un test de lixiviation, ou bien une solution de lavage en fin d'essai), celui-ci est d'abord dilué par un certain facteur afin d'améliorer la précision de la mesure. En effet, lorsqu'une trop grande masse d'éléments solides est dissoute dans un faible volume de solution aqueuse, la mesure peut être perturbée par une suppression ou une dérive du signal [60]. Ainsi, il est commun de diluer plusieurs volumes du même échantillon à des facteurs différents afin de donner une fenêtre de concentrations pour chaque élément à la machine. Les échantillons ainsi dilués peuvent ensuite être directement analysés.

Lorsque l'échantillon envoyé pour analyse ICP-OES est solide, le traitement est plus fastidieux car cette technique ne permet d'analyser que des échantillons liquides. Le but de la procédure de préparation des échantillons solides est donc de s'assurer que l'entièreté des éléments métalliques qu'on souhaite analyser est dissoute. Dans le cadre de ce travail, les échantillons solides analysés par ICP-OES sont uniquement des résidus non lixiviés en fin de test. Comme expliqué précédemment (voir section 4.2.2, *Fin du test*), une première séparation entre le résidu grossier et le résidu fin est faite à l'aide d'un tamis de maillage de 1mm avant la filtration des solutions. Le résidu fin est conservé et séché sur le filtre papier après la filtration des solutions en fin de test. Une fois sec le résidu fin est soigneusement retiré du filtre à l'aide d'une spatule métallique. Une perte au feu (abrégée en PAF) est ensuite réalisée sur chaque résidu (fin et grossier) pour retirer entièrement la fraction organique de plastiques et de polymères qu'ils contiennent. Pour cela, les échantillons sont placés dans des creusets et sont mis dans un four chauffé à 900°C pendant 4h sous

atmosphère oxydante. Cependant, dans le cas des résidus grossiers, lorsque la masse de l'échantillon est trop importante (>150g), il est nécessaire de procéder à un quartage (voir section 4.1) avant la perte au feu pour obtenir une fraction de taille adéquate et représentative de l'échantillon total.

Une fois la perte au feu effectuée, la masse résiduelle de l'échantillon est mesurée et celui-ci est ensuite broyé finement et passé au tamis (maillage de taille égale à 212 μm). Ceci permet de séparer l'échantillon solide en deux fractions qui vont subir un pré-traitement différent avant leur analyse. La fraction >212 μm va subir une attaque acide, au cours de laquelle l'échantillon solide va être mis en solution (on parle de *digestion*) sous l'action d'une série d'acides sélectionnés en fonction des métaux dont on souhaite connaître la concentration dans l'échantillon solide originel. Pour chaque échantillon analysé dans le cadre de ce travail, les acides utilisés étaient le HCl et le HNO₃, et la masse d'échantillon digérée pouvait varier entre 0,2 et 10 grammes. Une fois la digestion acide terminée, l'échantillon est dilué et peut alors être analysé directement.

La fraction <212 μm subit quant à elle une digestion acide par micro-ondes (que l'on peut abrégé par MW6). Cette méthode est similaire à la digestion acide classique, à la différence près qu'elle se déroule dans un micro-ondes afin de réduire le temps de mise en solution des éléments métalliques. L'appareil utilisé pour les digestion acide par micro-ondes est un MARS6 de la marque CEM. Lors d'une digestion MW6, l'échantillon solide mis en solution est d'une masse maximale stricte de 0,2 grammes. L'hypothèse est donc faite que le broyage a été réalisé de sorte à ce que la fraction <212 μm de l'échantillon soit rendue parfaitement homogène en composition, et que les 0,2 grammes digérés soient représentatifs de la masse totale de la fraction. Lorsque la digestion MW6 est terminée, l'échantillon liquide est dilué et peut alors être analysé directement par ICP-OES.

Principe de fonctionnement

L'analyse par ICP-OES, ou *Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy* est une technique d'analyse qui convertit un échantillon liquide en ions sous l'action d'un plasma afin d'en mesurer la concentration élémentaire par spectroscopie optique. Pour analyser un échantillon liquide par ICP-OES, celui-ci est typiquement introduit dans un nébuliseur pneumatique, qui envoie un gaz sous pression (dans ce cas-ci, de l'argon) et entraîne des gouttes microscopique avec lui. L'échantillon liquide est ainsi converti en aérosol, et est entraîné avec le flux d'argon [61]. L'aérosol passe ensuite dans une chambre de pulvérisation qui emprisonne les gouttes les plus grosses, ce qui permet d'assurer une taille moyenne des gouttes plus petite [62].

L'échantillon, après avoir été transformé en aérosol, est introduit sous l'action de l'argon dans une chambre d'ionisation, dans laquelle un plasma d'argon est produit. Un plasma est un état de la matière dans lequel une partie importante des particules existe dans un état de charge électrique (sous forme d'ions et d'électrons libres). En effet, le flux d'argon passe dans un tube de quartz dans lequel de l'énergie lui est transmise sous forme d'ondes radio par couplage inductif. L'énergie transmise induit un mouvement d'oscillation des électrons libres dans le flux d'argon. Ce mouvement d'oscillation est suffisant pour provoquer des collisions entre les électrons libres excités et d'autres atomes d'argon. Ces collisions sont suffisantes pour faire perdre un électron aux atomes d'argon, ce qui les ionise, et produit de nouveaux électrons libres. Les ions d'argon et les électrons libres continuent ainsi d'osciller, ce qui propage l'énergie dans le flux de gaz et forme ainsi un plasma d'argon par propagation de l'ionisation. Les conditions opératoires de la formation de ce plasma dans le tube de quartz sont des paramètres importants pour la qualité de l'analyse élémentaire (sensibilité, limites inférieures de détection) par spectroscopie optique qui s'ensuit [62].

Lorsque les atomes de l'échantillon passent au travers du plasma, leurs électrons passent à un état d'excitation qui leur fait gagner un ou plusieurs niveaux d'énergie. Ceci signifie qu'ils sont spatialement situés plus loin du noyau atomique qu'à l'état normal. Pour que ses électrons puissent atteindre un état d'ex-

citation, l'atome absorbe une quantité d'énergie qui est propre à sa nature chimique. À chaque élément correspond donc une quantité spécifique d'énergie nécessaire pour amener ses électrons à gagner un ou plusieurs niveaux énergétiques.

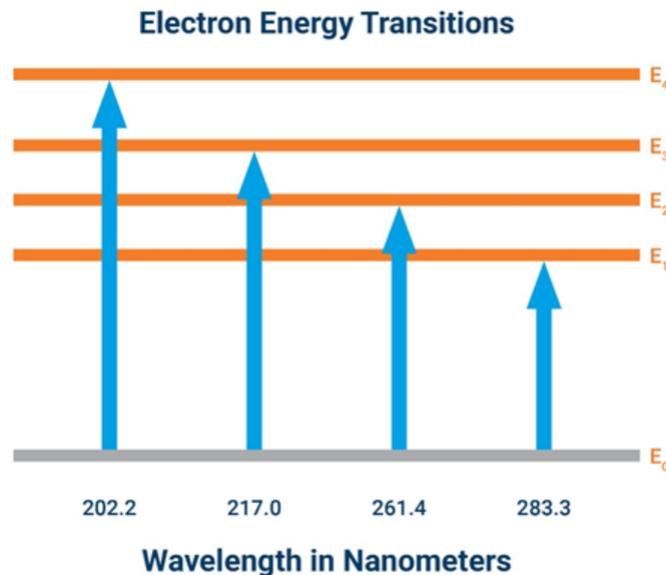


Figure 4.11 – Diagramme des niveaux d'énergie du plomb [62]

Lorsque les atomes quittent le plasma, ceux-ci relâchent leur énergie pour retourner à leur état naturel. Les électrons perdent alors leur(s) niveau(x) d'énergie, et celle-ci est libérée sous forme de lumière, avec une longueur d'onde spécifique à la nature de l'élément chimique dont ils font partie, comme l'indique la figure 4.11. L'intensité de la lumière émise peut alors être reliée à la concentration en différents éléments par la loi de Beer-Lambert. La lumière émise par les gouttelettes d'échantillon passant dans le plasma est donc récoltée et redirigée et séparées en différentes longueurs d'onde par une série de miroirs et autres composants optiques vers un spectroscope, qui va utiliser la loi de Beer-Lambert pour déterminer précisément la concentration en éléments de l'échantillon analysé.

L'ICP-OES est utilisée pour l'analyse de toutes les solutions liquides produite durant ce travail, ainsi que tous les résidus solides, et permet d'en connaître exactement la composition, mais spécifiquement pour les éléments dont l'analyse a été demandée.

4.5.2 XRF

L'analyse par XRF repose sur les interactions entre l'échantillon et des rayons X incidents. Lorsqu'un rayon X incident interagit avec un atome, celui-ci peut transmettre son énergie à un électron d'une des orbitales inférieures. Cet électron passe d'un état stable à un état d'excitation qui le pousse à quitter son orbitale pour devenir un électron libre éjecté. L'éjection de cet électron depuis une orbitale inférieure est une configuration instable pour l'atome. Pour revenir à une situation stable, un autre électron migre depuis les orbitales supérieures pour prendre la place de l'électron éjecté. Ce passage d'une orbitale supérieure (configuration énergétique élevée) à une orbitale inférieure (configuration énergétique moins élevée) émet de l'énergie (égale à la différence d'énergie entre les deux configurations) sous forme de rayons X fluorescents. L'énergie de cette fluorescence est caractéristique à l'élément analysé. On peut ainsi connaître quel élément est analysé en reliant l'énergie des rayons X fluorescents captés avec la nature de l'élément chimique [63].

Contrairement à l'ICP-OES, qui est une méthode quantitative, l'analyse par XRF (ou *X-Ray Fluorescence*)

est une méthode qualitative, c'est-à-dire qu'elle ne permet pas de connaître la composition exacte d'un échantillon analysé, mais renseigne sur la nature et les proportions approximatives des espèces principales qui le composent. Cette technique d'analyse a été utilisée pour les échantillons dont la nature des espèces principales n'était pas connue à l'avance, comme pour les résidus fins résultant de certaines filtrations problématiques. L'analyse par XRF permet aussi de traiter directement des échantillons solides, contrairement à l'analyse par ICP-MS, qui nécessite de les prétraiter pour les faire passer dans une solution liquide.

Chapitre 5

Résultats et discussions

Ce chapitre présente les résultats de chaque test, et discute de leurs implications sur la lixiviation du cuivre issu de ressources secondaire par la glycine, et de son extraction par solvant.

5.1 Lixiviation

Comme mentionné dans la section 3.1, l'objectif principal des essais de lixiviation est d'analyser l'impact d'une variation unique de chaque paramètre expérimental, défini sur la performance de lixiviation du cuivre par la glycine. Il est important de noter que comme l'indique le tableau 3.1 (section 3.1.3), le rapport molaire Gly/Cu varie légèrement d'un test à l'autre, même lorsque ce paramètre n'est pas celui dont l'impact est mesuré. Il est donc possible que les différences de performance de ces tests soient légèrement influencées et qu'elles ne sont pas uniquement dûes aux variations des autres paramètres. Les discussions sont présentées avec une perspective industrielle, et une comparaison est proposée entre la glycine et l'acide sulfurique comme agents de lixiviation, en prenant Biolix comme point de comparaison réel.

5.1.1 Influence de la concentration initiale en glycine

La figure 5.1 montre l'évolution des différents taux d'extraction du cuivre obtenus en faisant varier le rapport entre le nombre de moles de glycine en solution et le nombre de moles de cuivre présent dans la matière avant le début du test.

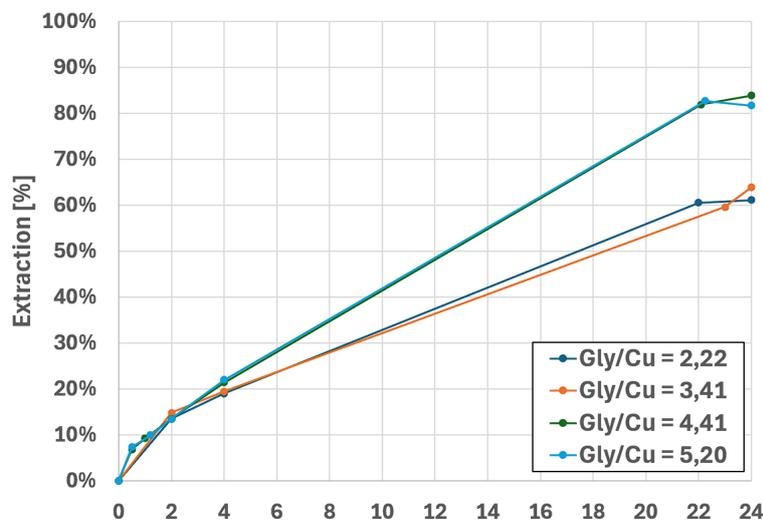


Figure 5.1 – Impact de différents ratios molaires Gly/Cu initiaux sur l'extraction du cuivre

On remarque qu'initialement, la cinétique d'extraction est très similaire entre les ratios Gly/Cu faibles et les ratios Gly/Cu plus élevés. Ceci signifie qu'un gain de performance significatif par ajout de glycine dans le milieu réactionnel ne se fait que sur des plus longues périodes, ce qui, toutes autres chose étant égales, force l'utilisateur à garder des temps de résidence longs de 24h ou plus.

Bien que le temps de résidence permettant d'atteindre des rendements favorables ne soit pas particulièrement écourté par un ajout de glycine dans le milieu réactionnel (on reste toujours en-dessous de 90%), on remarque tout de même une amélioration du rendement d'extraction du cuivre après 24h de test. En effet, on remarque une amélioration de plus de 20 % entre le cas de base (Gly/Cu = 2.22) et le cas le plus optimal (Gly/Cu = 4.41). Ceci est probablement dû au rapport molaire entre la glycine libre et le cuivre, qui est plus favorable à la réaction de lixiviation lorsqu'on ajoute plus de glycine dans le système. Pour rappel, la glycine "libre" correspond ici à la forme anionique Gly⁻ de la glycine, qui forme le complexe le plus stable avec le cuivre. La concentration en glycine libre dans un système de pH variable peut être déterminée à partir de la concentration totale de glycine par :

$$[Gly^-] = [Gly]_{tot} \times \frac{1}{1 + 10^{(pK_a^{HGly-Gly^-} - pH)}} \quad (5.1)$$

Où $pK_a^{HGly-Gly^-}$ est le pK_a du couple HGly-Gly⁻ et vaut 9,8 [41], tandis que le pH est toujours égal à 10 puisqu'il est maintenu automatiquement constant par le matériel de lixiviation. En utilisant cette formule, on peut convertir les rapports Gly/Cu en rapports initiaux de glycine libre Gly⁻/Cu_i pour chaque test :

Test n°	Gly/Cu _i	Gly ⁻ /Cu _i
1.1	2.22	1.36
2.0	3.41	2.09
1.2	4.41	2.70
2.1	5.20	3.19

Tableau 5.1 – Conversion des ratios molaires Gly/Cu en ratios molaires Gly⁻/Cu_i pour les quatres premiers tests de lixiviation

Exprimer les rapports molaires entre la glycine libre et le cuivre total présent dans la matière initiale permet de mieux se rendre compte de la stoechiométrie du système dans chacun des tests. En effet, le rendement d'extraction pour le test 1.1 n'est que d'environ 61% car la glycine libre est en défaut stoechiométrique dans ce système. Comme il faut deux molécules de glycine libre pour chaque molécule de cuivre pour former le complexe Cu(Gly)₂, le ratio Gly⁻/Cu_i minimum pour éviter un défaut de glycine doit être égal à 2. On voit donc dans le tableau 5.1 que ce rapport est défavorable pour le test 1.1, ce qui se reflète dans la figure 5.1 par un rendement d'extraction faible après 24h de test. On constate que celui-ci est également faible lorsqu'on impose un rapport Gly⁻/Cu_i proche de 2, mais que son taux d'augmentation est toujours positif après 24h de test. Cela peut signifier que la réaction a encore lieu à ce stade, et que le taux d'extraction du cuivre aurait encore continué d'augmenter si le test avait pu durer plus longtemps. Cela montre encore une fois que l'augmentation du rapport Gly/Cu ou Gly⁻/Cu_i semble avoir un impact sur le rendement d'extraction final qu'il est possible d'obtenir, mais pas tellement sur la cinétique de la réaction, qui n'est pas particulièrement améliorée. La réaction procède donc vraisemblablement à la même vitesse, mais elle peut produire plus de glycinat de cuivre au long terme lorsqu'on augmente la concentration en glycine dans le milieu pour la même quantité de cuivre initiale.

Contrairement à ce qui a été rapporté dans la littérature, on ne remarque pas d'effet néfaste à l'extraction du cuivre lorsque la concentration en glycine (et donc le ratio Gly⁻/Cu_i) est élevée. Ceci est dû au fait que le pH est contrôlé et ajusté à une valeur de 10 dans ce travail, alors qu'il est laissé libre d'évoluer au cours du temps dans les recherches scientifiques étudiées. L'effet tampon de la glycine, lorsque

sa concentration est élevée, qui inhibe l'augmentation du pH avec le temps est ici annulé puisque le pH est maintenu constant. Le facteur de corrélation entre $[Gly^-]$ et $[Gly_{tot}]$ dans la formule 5.1 est constant dans le cas de ce travail, alors qu'il augmente avec le pH lorsque celui-ci est laissé libre d'évoluer dans les études trouvées dans la littérature [11].

On remarque aussi que le rendement en cuivre final atteint avec le rapport maximal $Gly/Cu = 5,20$ n'est pas particulièrement meilleur par rapport au test avec $Gly/Cu = 4,41$. Ceci est contraire à ce qui est attendu puisqu'une augmentation de la concentration en réactifs devrait pousser le système vers un nouvel équilibre plus favorable aux produits. Ceci peut s'expliquer par une différence générale de potentiel oxydo-réducteur du milieu durant les deux tests. En effet, les figures 5.2 et 5.3 montrent que le milieu était globalement moins oxydant pour le test 2.1 que lors du test 1.2, et ce alors que le débit d'air injecté (4 L/min) était le même :

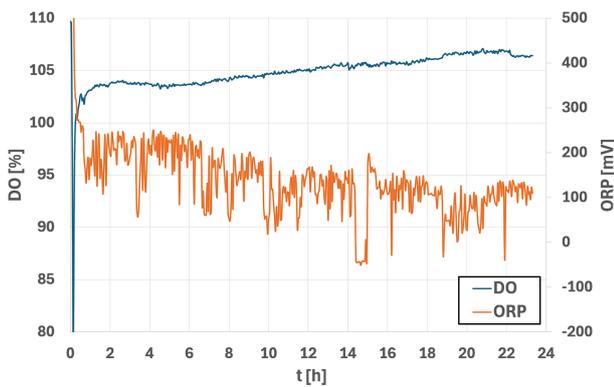


Figure 5.2 – Évolutions de l'oxygène dissous relatif et du potentiel rédox lors du test 1.2 ($Gly/Cu = 4,41$)

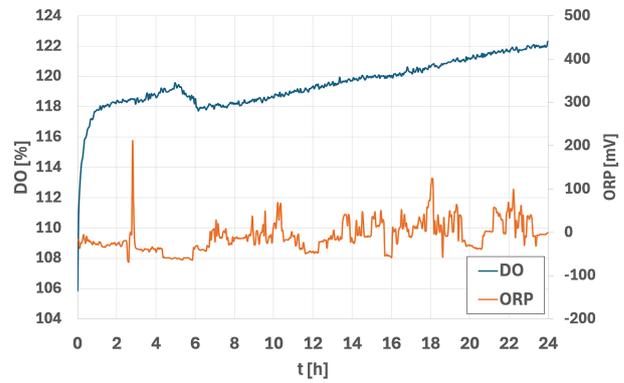


Figure 5.3 – Évolutions de l'oxygène dissous relatif et du potentiel rédox lors du test 2.1 ($Gly/Cu = 5,20$)

Cette différence de potentiel est particulièrement remarquable au début des deux tests, et a tendance à diminuer au cours du temps, mais reste significative tout au long des deux expériences. Ceci a pu provoquer une oxydation du cuivre métallique comparativement moins rapide et efficace durant l'entièreté du test 2.1, ce qui aurait mené par conséquent à un rendement d'extraction moins élevé que prévu en fin de test. Il est aussi important de rappeler que la mesure d'oxygène dissous n'indique ici qu'une valeur relative à la valeur enregistrée au moment de la calibration de la sonde DO. Cette mesure continue ne permet que de suivre l'évolution relative de la concentration en oxygène dissous, mais pas d'en connaître sa valeur absolue (en ppm ou en % de saturation). Il est donc possible que la concentration en oxygène dissous absolue lors du test 1.2 soit plus faible que celle durant le test 2.1, ce qui expliquerait la différence de potentiel oxydo-réducteur.

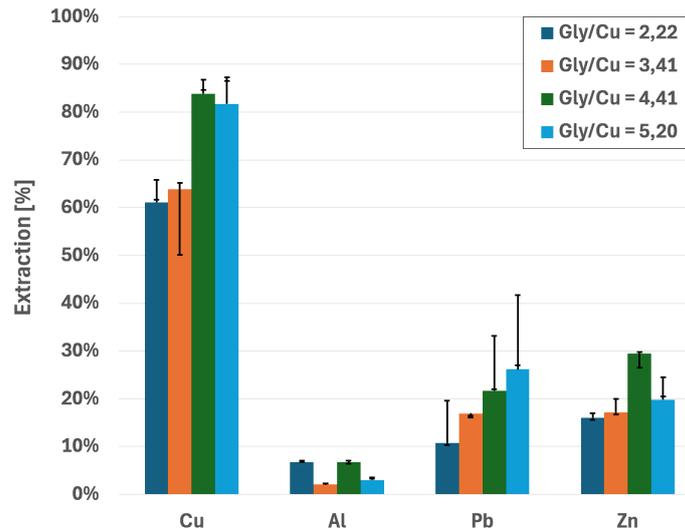


Figure 5.4 – Effet de Gly/Cu sur la lixiviation de différents métaux après 24h de test

La figure 5.4 reprend le taux d'extraction final de chaque métal analysé et pour chaque test. Il est important de préciser que pour l'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre, le fer et le magnésium ne sont pas indiqués car le premier n'a jamais été détecté dans aucune des solutions analysées, tandis que le taux d'extraction du second n'a jamais dépassé 1%. Les barres noires indiquent les intervalles de rendement d'extraction déterminés par le biais des bilans métallurgiques établis en fin de test. Ces intervalles de rendements sont plus ou moins élargis selon la précision par métal des bilans. Pour rappel, la précision est calculée pour chaque métal via l'équation 4.2 (voir section 4.2.2, *Traitement des données*). Les données indiquées par des barres colorées correspondent aux valeurs obtenues en considérant l'évolution du volume total de solution au cours du temps (dont la méthode de calcul est décrite également dans la section 4.2.2, *Traitement des données*). Les rendements calculés par ces deux méthodes différentes ne correspondent pas exactement à cause d'une différence entre le volume total de PLS mesuré en fin de test (V_{PLS}), et le volume de solution reconstitué par calcul après 24h de test ($V_{tot}(t = 24h)$) dans l'équation 4.4) en raison d'un artefact de filtration. Les bilans métallurgiques correspondent donc à la situation capturée à la fin du test, tandis que les barres colorées prennent en compte l'évolution du volume total de solution au cours du temps. La figure 5.4 compile donc au total 3 valeurs de rendements différentes par métal et par test. Ensemble, elles définissent une plage dans laquelle le rendement d'extraction réel est certain de se situer. Il est également important de préciser que la précision pour le plomb est particulièrement mauvaise sur l'ensemble des tests. Ceci est dû à une combinaison entre la très faible teneur de la matière en plomb, et un effet pépité qui a nuit à la représentativité des échantillons durant leur préparation par échantillonnage. De plus, étant donné les très faibles teneurs en plomb et en zinc de la matière, il peut arriver qu'une très légère différence de détection (de l'ordre du ppm) dans les solutions mène à de grandes variations de rendements d'extractions dans les figures présentées. Il est possible que ces variations importantes soient partiellement dues à des incertitudes d'analyse, étant donné l'échelle à laquelle les essais sont conduits.

En observant la figure 5.4, on constate que la co-extraction des autres métaux reste relativement faible, même lorsque Gly/Cu est le plus élevé. Curieusement, le taux d'extraction de l'aluminium est le même pour Gly/Cu = 2.22 et 4.41, mais il est plus faible pour Gly/Cu = 3.41 et 5.20. Cela pourrait suggérer que l'extraction de l'aluminium ne dépend pas forcément de la concentration en glycine du milieu. Une explication possible serait que l'aluminium n'est pas co-extrait par la glycine, mais qu'il est présent en solution sous une autre forme. L'équation 5.2 offre un mécanisme de lixiviation alternatif de l'aluminium qui n'implique pas la glycine [64] :



Il est également possible que les autres métaux soient également lixiviés par un autre mécanisme que celui de la complexation avec la glycine. Cependant, le plomb et le zinc semblent montrer une corrélation entre la valeur de Gly/Cu et leur extraction. Le tableau 5.2 compile les différentes sélectivités (définies par l'équation 3.3) du cuivre vis-à-vis des métaux co-extraits pour chaque test :

Test n°	Gly/Cu	Gly ⁻ /Cu _i	S _{Cu/Al}	S _{Cu/Pb}	S _{Cu/Zn}
1.1	2.22	1.36	3	712	96
2.0	3.41	2.09	8	660	61
1.2	4.41	2.70	4	557	80
2.1	5.20	3.19	8	455	89

Tableau 5.2 – Sélectivités du cuivre par rapport aux autres métaux en fonction de Gly/Cu_i

On voit qu'on a seulement entre 3 et 8 moles de cuivre entraînées dans la PLS pour chaque mole d'aluminium co-extrait, et ce malgré son rendement d'extraction faible. Ceci est dû au fait que la matière est comparativement chargée en aluminium par rapport aux autres impuretés métalliques. Par conséquent, un faible pourcentage d'extraction résultera en une quantité importante d'aluminium co-extrait comparativement au cuivre. On voit aussi que la sélectivité du cuivre par rapport au plomb diminue fortement avec l'augmentation de Gly/Cu_i, mais reste très élevée dans tous les cas. Ceci est dû à la masse molaire très élevée du plomb et sa teneur très faible dans la matière lixiviée. Le tableau 5.3 reprend pour chaque test de variation de Gly/Cu les consommations de réactifs, ainsi que les impuretés lixiviées avec le cuivre et l'hydrogène produit par tonne de matière traitée (en prenant la composition moyenne de la matière initiale affichée dans le tableau 4.3) :

Test n°	Gly/Cu	Consommation de réactifs		Production d'impuretés			Production d'H ₂
		kg _{NaOH} /t	kg _{Gly} /t	kg _{Al} /t	kg _{Pb} /t	kg _{Zn} /t	kg _{H₂} /t
1.1	2.22	57	68	2.25	0.07	0.16	0.13
2.0	3.41	42	75	0.72	0.06	0.20	0.04
1.2	4.41	66	123	2.04	0.12	0.26	0.11
2.1	5.20	66	150	1.12	0.15	0.24	0.06

Tableau 5.3 – Résumé de la consommation des réactifs et de la production d'impuretés par tonne de matière traitée

En règle générale, il semblerait que la consommation de NaOH soit aussi influencée par la quantité de glycine introduite dans le système en début de test.

Génération d'hydrogène

La quantité d'hydrogène produite par tonne de matière traitée est également de première importance dans un procédé car comme expliqué précédemment (voir section 2.2.3), celui-ci ne peut pas s'accumuler pour des raisons de sécurité. Les sources de générations d'hydrogènes seront ici traitées afin de détailler l'estimation de la quantité d'hydrogène généré par test. Comme un test de mesure directe du volume d'hydrogène produit n'a pas pu être effectué au cours de ce travail, les estimations prendront le cas le moins favorable (donc la production maximale d'hydrogène) pour chaque source possible d'hydrogène.

Comme l'équation 5.2 l'indique, l'aluminium est capable de réagir à température et pression ambiantes avec le NaOH dilué en solution alcaline dans une réaction productrice d'hydrogène gazeux [64]. En considérant la réaction comme complète, et en considérant que l'entièreté de l'aluminium analysé dans les solutions en fin de test était présent sous forme de NaAl(OH)₄, il est possible de relier le taux d'extraction de l'aluminium et la production d'hydrogène que cela engendre. Le magnésium est capable de réagir en

solution alcaline, mais comme l'indique la figure 5.5, les hydroxides de magnésium, dont la production est accompagnée par une génération d'hydrogène, n'apparaissent qu'à partir de $\text{pH} = 11$. On peut donc considérer que la présence de magnésium en milieu alcalin n'engendre pas d'émission d'hydrogène gazeux. La réaction produisant des hydroxides de plomb en milieu alcalin ne génère pas d'hydrogène, donc on peut raisonnablement supposer que le plomb ne contribue pas au problème non plus. De même, la figure 5.6 indique que les espèces formées en milieu alcalin par le zinc lorsque celui-ci est en faible concentration sont des complexes solubles avec la glycine, dont la formation n'est pas accompagnée par une production d'hydrogène. De même, la production d'oxyde de zinc ZnO ne produit pas d'hydrogène lorsque l'oxygène provient d'une source gazeuse comme l'air injecté dans le réacteur au cours de ce travail.

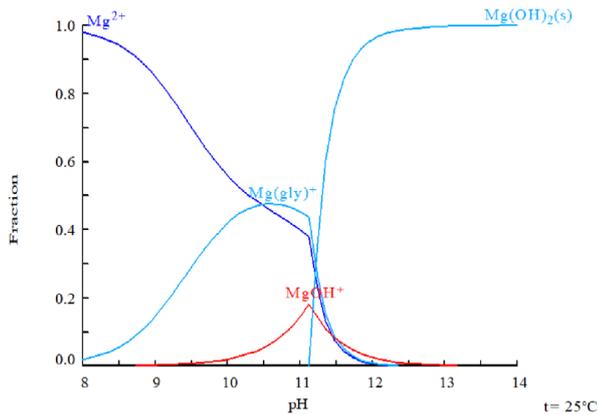


Figure 5.5 – Fraction des différentes espèces possibles de magnésium en milieu alcalin et en présence de glycine

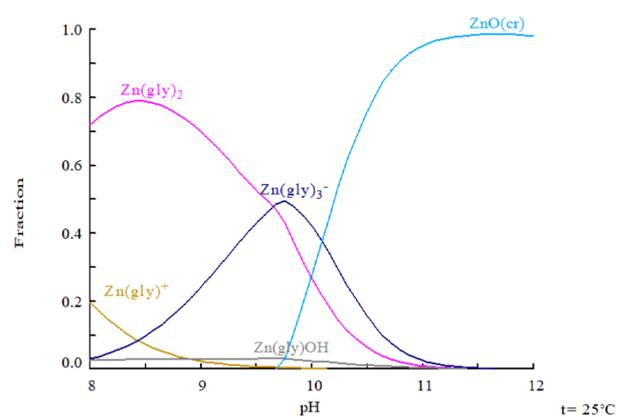


Figure 5.6 – Fraction des différentes espèces possibles de zinc en milieu alcalin et en présence de glycine

On remarque donc que la quantité d'hydrogène produite est majoritairement liée à l'aluminium co-lixivié. Comme le montre l'équation 5.2, la réaction de l'aluminium avec le NaOH produit 1,5 moles d'hydrogène gazeux pour chaque mole d'Al consommée. Le contenu en aluminium de la matière est donc de première importance si l'on souhaite rester en-dessous des limites de sécurité de production d'hydrogène lorsque la glycine est impliquée dans le processus de lixiviation.

On constate que l'augmentation du ratio Gly/Cu, et donc de la concentration initiale de la glycine libre, est bénéfique pour l'extraction du cuivre car cela permet de déplacer sa réaction de complexation avec celle-ci vers la droite. Les consommations de réactifs sont cependant augmentées, de même que la production d'impuretés par tonne de matière traitée.

5.1.2 Influence du pourcentage de solides

La figure 5.7 montre l'impact d'une augmentation du pourcentage de solides sur le système de lixiviation, tout en gardant un rapport Gly/Cu similaire d'un test à l'autre. Pour rappel, le pourcentage de solides correspond au rapport entre la masse des particules solides et la somme de celle-ci avec la masse totale de solution liquide dans laquelle elles baignent. Le pourcentage de solides indique donc à quel point une solution de lixiviation est "chargée" en matière solide. On remarque que le taux d'extraction reste proche de celui du cas de base lorsqu'on double la quantité de matière dans le réacteur. La cinétique de réaction reste également similaire lorsque le pourcentage de solides est plus élevé :

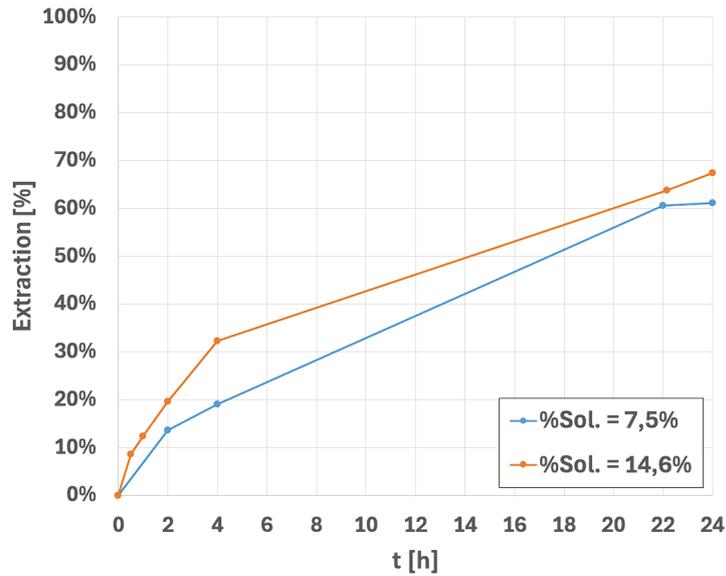


Figure 5.7 – Impact du pourcentage de solides sur l'extraction du cuivre en maintenant Gly/Cu constant

Ceci signifie qu'il est possible de "charger" davantage le système en matière solide sans observer de diminution de sa performance. D'un point de vue industriel, ceci est bénéfique car une augmentation du pourcentage de solides implique que la taille des équipements de lixiviation peut être réduite tout en gardant la même capacité de traitement, ou bien à l'inverse, qu'un réacteur de la même taille permet de traiter une plus grande quantité de matière. Ceci permet d'augmenter significativement la capacité de production d'une installation industrielle, et d'en réduire les coûts d'investissement. Durant le test, il a cependant été remarqué qu'un gradient de pourcentage de solides important se formait en fonction de la hauteur du réacteur. En effet, les particules ont tendance, même lorsque l'agitation est élevée, à s'accumuler dans le fond surtout lorsqu'elles sont de taille ou de masse volumique plus élevée. Une différence de pourcentage de solides se forme entre le fond du réacteur et la surface libre de la solution dans la cuve. Ceci est un phénomène qui a été remarqué visuellement pour tous les essais de lixiviation, mais qui est accentué lorsque le réacteur contient plus de matière solide dans le même volume de réaction. *A priori*, ce gradient ne semble pas être problématique, mais si l'on voulait homogénéiser la distribution du pourcentage de solides, on pourrait adopter des réacteur de forme moins affinées, avec un rapport hauteur/diamètre moins élevé. Ceci permettrait de concentrer la matière solide sur une hauteur de fluide plus proche de celle de l'agitateur, et réduire le gradient de pourcentage de solides. Il est également important de noter qu'une augmentation du pourcentage de solides s'accompagne d'une augmentation de la puissance d'agitation nécessaire pour maintenir toutes les particules en suspension, ce qui constitue une dépense énergétique plus importante au niveau industriel.

La figure 5.8 illustre les rendements d'extraction finaux des différents métaux après 24h de test pour différents pourcentages de solides :

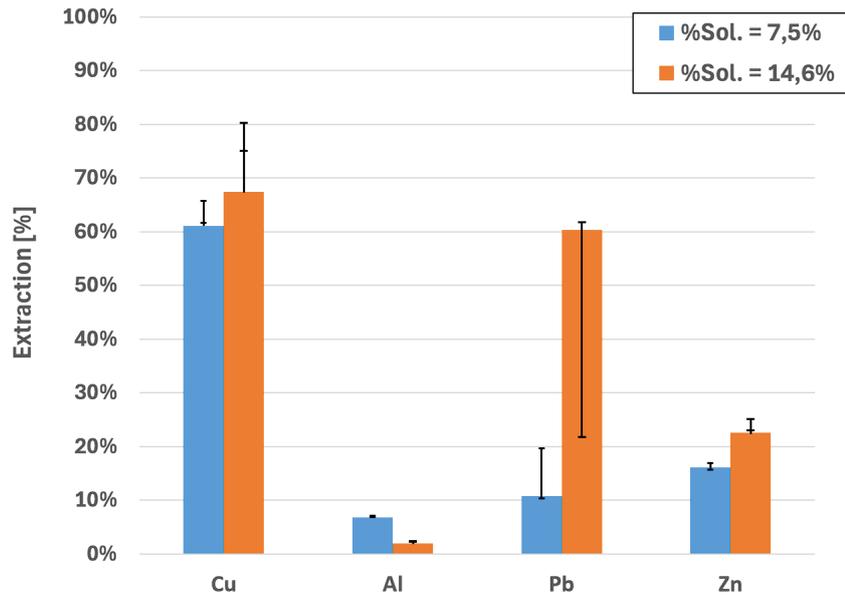


Figure 5.8 – Effet du pourcentage de solides sur la lixiviation de différents métaux après 24h de test

On remarque qu'à l'exception notable de l'aluminium, l'augmentation du pourcentage de solides profite généralement à la dissolution des métaux présents dans la matière. Cela est dû au fait que la concentration en glycine est augmentée pour maintenir un ratio Gly/Cu constant d'un test à l'autre. Par le principe de le Châtelier, une augmentation de la concentration en réactifs du système pousse donc la réaction dans le sens des produits. La présence des métaux dans le volume de solution est aussi accrue puisqu'une plus grande quantité de matière a été ajoutée dans le volume réactionnel. On voit cependant que ceci ne s'applique pas dans le cas de l'aluminium, puisqu'il s'agit de l'unique métal dont le taux d'extraction n'est pas amélioré par une augmentation du pourcentage de solides. Ceci soutient l'hypothèse selon laquelle le mécanisme de lixiviation de l'aluminium est différent et n'implique pas la glycine. Comme le volume de réaction est resté équivalent d'un test à l'autre, la quantité totale de NaOH nécessaire pour contrôler le pH est restée comparable, et sa concentration en solution a diminué. Cela signifie que le NaOH est en défaut par rapport à l'aluminium dans la réaction 5.2 lorsque l'on double la quantité de matière traitée, ce qui résulte en un rendement inférieur en aluminium pour le test 2.4.

Le tableau 5.4 liste les sélectivités du cuivre vis-à-vis des autres métaux co-extraits :

Test n°	%Sol.	Gly/Cu	Gly ⁻ /Cu _i	S _{Cu/Al}	S _{Cu/Pb}	S _{Cu/Zn}
1.1	7.5 %	2.22	1.36	3	712	96
2.4	14.6 %	2.80	1.72	10	661	65

Tableau 5.4 – Sélectivités du cuivre par rapport aux autres métaux en fonction du pourcentage de solides

On voit par le tableau 5.4 que la sélectivité du cuivre par rapport à l'aluminium est meilleure lorsque le pourcentage de solides est plus élevé. Ceci est directement lié au taux réduit d'extraction de l'aluminium en raison du défaut de NaOH dans la réaction 5.2 expliqué précédemment. On assiste en outre à une détérioration des autres sélectivités, à cause des rendements améliorés par l'augmentation de %Sol.. Les solutions sont donc comparativement plus chargées en Pb et Zn, mais moins en Al.

Il est important de noter que S_{Cu/Pb} reste excellente malgré le rendement d'extraction grandement augmenté du plomb, mais uniquement parce que la matière de départ était très pauvre en Pb (seulement 0,01% en masse). Si une matière plus riche en Pb venait à être traitée de la même manière, on aurait une

PLS plus chargée en plomb, ce qui ferait grandement diminuer la sélectivité $S_{Cu/Pb}$, et pourrait poser des problèmes de traitement des solutions étant donné la toxicité connue de ce métal. Le tableau 5.5 illustre les valeurs clés de consommation de réactifs et de production d'impuretés par tonne de matière traitée pour les tests réalisés :

Test n°	P_D	Consommation de réactifs		Production d'impuretés			Production d' H_2
		kg_{NaOH}/t	kg_{Gly}/t	kg_{Al}/t	kg_{Pb}/t	kg_{Zn}/t	kg_{H_2}/t
1.1	7.5 %	57	68	2.25	0.07	0.16	0.13
2.4	14.6 %	30	75	0.75	0.08	0.25	0.04

Tableau 5.5 – Résumé de la consommation des réactifs et de la production d'impuretés par tonne de matière traitée

On remarque que grâce au rendement d'extraction réduit de l'aluminium, la consommation de NaOH et la production d'hydrogène sont toutes les deux réduites lorsque le pourcentage de solides est doublé. En revanche, comme constaté plus haut, la production d'impuretés est plus élevée.

L'augmentation du pourcentage de solides ne semble donc pas avoir d'effet significatif sur la performance d'extraction du cuivre par la glycine, et permettrait de réduire la taille de l'équipement de lixiviation. En théorie, en chargeant encore plus le système en matière solide, ou en traitant une matière plus riche en cuivre (comme des PCBs), il serait possible d'atteindre des concentrations $[Cu^{2+}]$ dans la PLS bien plus élevées (on a $[Cu^{2+}]_{PLS} = 3,2$ g/l avec 14,6% de solides pour le test 2.4, voir figure 6.7 en annexe).

5.1.3 Influence du temps de résidence

On peut voir l'impact du temps de résidence sur l'extraction du cuivre dans la figure 5.9 :

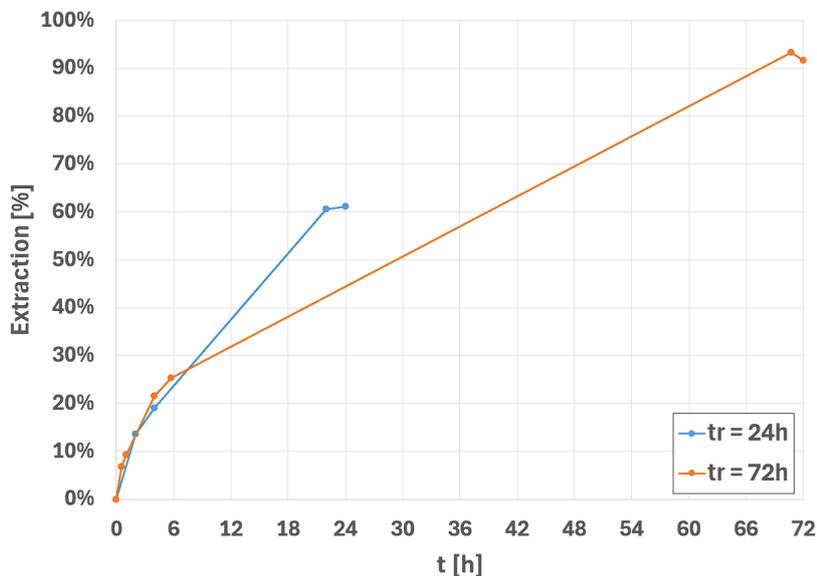


Figure 5.9 – Impact du temps de résidence sur l'extraction du cuivre

La figure montre de manière évidente que le temps de résidence a un impact significatif sur la proportion de cuivre qu'il est possible d'extraire. Lorsque $t_r = 24$ h, on a un taux d'extraction proche de 61%, contre plus de 90 % lorsque $t_r = 72$ h. Il semble aussi que la cinétique d'extraction soit également la même sur les premières six heures de test, période durant laquelle les données sont disponibles pour les deux essais (ce qui est attendu puisque les conditions de réaction ne sont pas différentes). Il semble

vraisemblablement que si le test 1.1 (cas de base, $t_r = 24h$) avait pu continuer pendant 72h, sa courbe d'extraction aurait suivi celle du test 2.5 et aurait pris une forme logarithmique. Ceci montre bien que la réaction de complexation du cuivre par la glycine n'a pas atteint son point d'équilibre après les premières 24 heures de test, et que le rendement d'extraction peut encore continuer bien au-delà si l'on laisse le test se prolonger davantage.

La figure 5.10 montre les rendements d'extraction atteints pour les différents métaux co-lixivés après 72h de test.

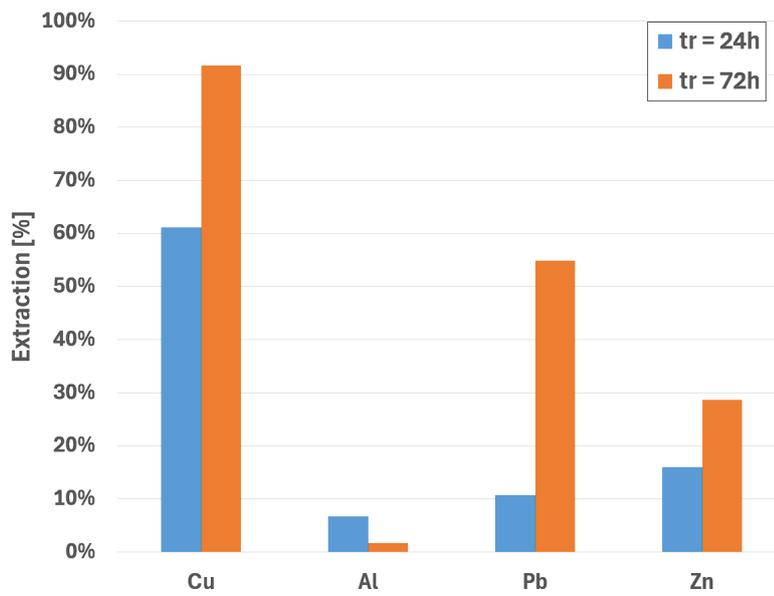


Figure 5.10 – Effet du temps de résidence sur la lixiviation de différents métaux après 24h de test

Comme attendu, les rendements d'extraction des différents métaux sont plus élevés lorsque la réaction est autorisée à continuer plus longtemps. En effet, l'extraction du plomb passe de 10% à plus de 50%, tandis que celle du zinc est pratiquement doublée. En revanche, l'aluminium a un rendement d'extraction grandement réduit. Ceci pourrait être dû à une re-précipitation de l'aluminium lixivié à cause d'une diminution du pH durant le test. En effet, la quantité de NaOH prévu en réserve pour le contrôle du pH n'a pas été suffisante, et ce dernier a été libre d'évoluer naturellement après les dix premières heures du test. Le pH a donc pu diminuer progressivement jusqu'à atteindre une valeur à l'équilibre proche de 9,4 pendant environ 55 heures de test (figure 5.11). À ce pH, on se situe juste avant la zone où l'aluminium peut être solubilisé sous forme d'hydroxides sur le diagramme de Pourbaix (visible en figure 5.12) :

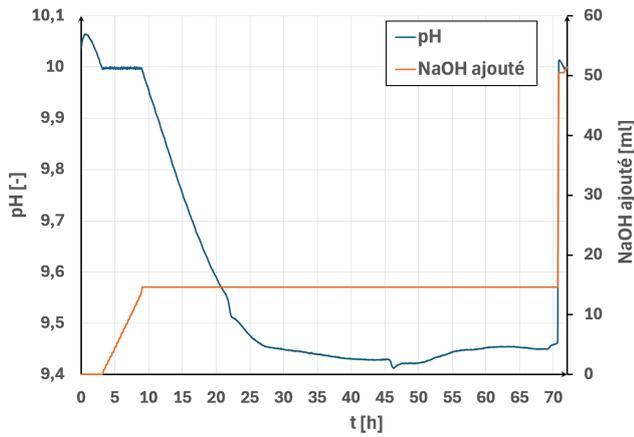


Figure 5.11 – Évolutions du pH et du volume de NaOH ajouté durant le test 2.5

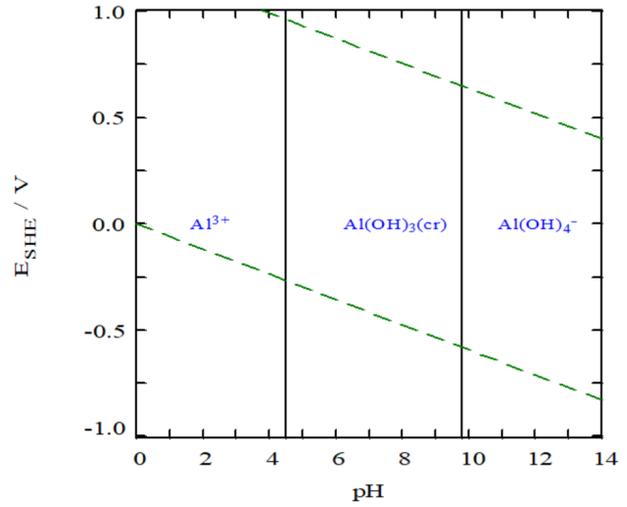


Figure 5.12 – Diagramme de Pourbaix du système Aluminium-Glycine

Cette diminution du pH a donc pu entraîner une précipitation partielle des hydroxydes d'aluminium formés jusque là. Il est possible que ceux-ci n'aient pas eu le temps d'être entièrement resolubilisés lorsque le pH a été réajusté en toute fin du test, lorsque du NaOH a été rajouté et la boucle de contrôle du pH a été réactivée. Les différentes sélectivités sont indiquées dans le tableau 5.6 :

Test n°	t_r	Gly/Cu	Gly ⁻ /Cu _i	$S_{Cu/Al}$	$S_{Cu/Pb}$	$S_{Cu/Zn}$
1.1	24h	2.22	1.36	3	712	96
2.5	72h	2.62	1.61	22	603	102

Tableau 5.6 – Sélectivités du cuivre par rapport aux autres métaux en fonction du temps de résidence

La réduction du rendement d'extraction de l'aluminium peut aussi se voir sur la sélectivité $S_{Cu/Al}$, qui est largement supérieure lorsque $t_r = 72h$. Pour les autres métaux, aucun changement significatif n'est observé. Ceci signifie qu'au long terme, le comportement du système ne change pas, de même que les concentrations relatives des métaux dans la PLS.

On voit donc, comme indiqué dans la littérature (où les tests ont tous été effectués sur des périodes de 72h), qu'un long temps de résidence est propice à une bonne extraction du cuivre. Industriellement, ceci est difficile à justifier pour une lixiviation en cuve agitée, qui ne favorise que des temps de résidence courts. De plus, comme précédemment, le haut rendement d'extraction du plomb implique qu'il faut faire attention à lixivier une matière pauvre en Pb, sans quoi on s'expose à des coûts de traitement des solutions plus élevés.

5.1.4 Influence du pH

La figure 5.13 montre qu'une augmentation du pH n'est pas bénéfique pour l'extraction du cuivre par la glycine. Ce test est le seul pour lequel le rendement du cuivre est diminué par rapport au cas de base. Cependant, cette diminution n'est pas très significative (réduction de 5%) et pourrait être dû à une incertitude d'analyse, de calcul, ou de prise de volume, comme le montre la figure 5.13 :

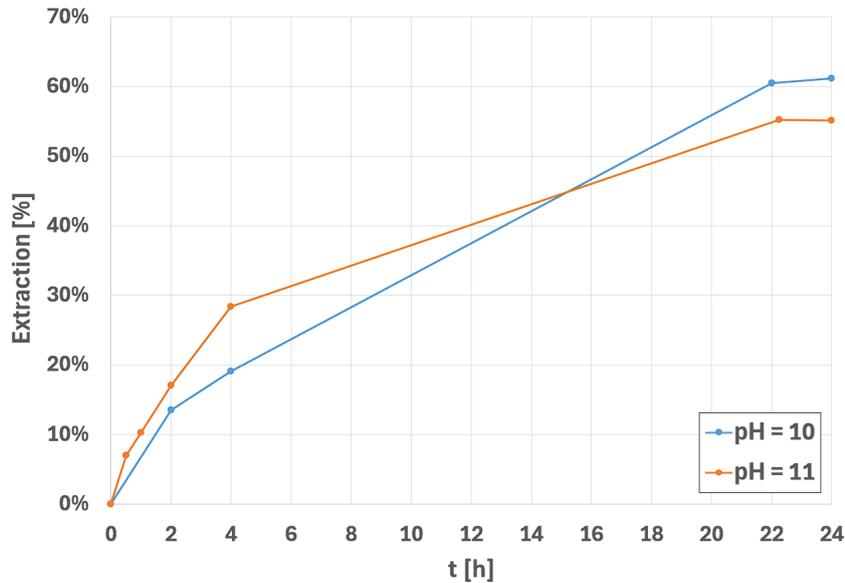


Figure 5.13 – Impact du pH sur l'extraction du cuivre

Ce résultat n'est pas attendu, puisque comme expliqué précédemment, la proportion de glycine libre devrait augmenter avec le pH, ce qui devrait en théorie conduire à une meilleure extraction du cuivre. En effet, le ratio Gly^-/Cu_i est bien supérieur lorsque le pH est augmenté d'une unité. Par exemple si on prend la concentration initiale en glycine pour le test 2.7, et qu'on compare les valeurs de Gly^-/Cu_i pour des valeurs de pH égales à 10 et 11, on obtient respectivement :

$$[Gly^-]_{pH=10} = [Gly]_{tot} \times \frac{1}{1 + 10^{(9,8-10)}} \Leftrightarrow Gly^-/Cu_i = 1,80 \quad (5.3)$$

$$[Gly^-]_{pH=11} = [Gly]_{tot} \times \frac{1}{1 + 10^{(9,8-11)}} \Leftrightarrow Gly^-/Cu_i = 2,76 \quad (5.4)$$

On a donc une situation où le pH améliore le rapport molaire Gly^-/Cu_i , mais conduit à une extraction du cuivre vraisemblablement moins bonne. Une explication possible réside dans le fait que dans le diagramme de Pourbaix du système cuivre-glycine (figure 2.5), à pH 11, on entre dans la zone où selon le potentiel oxydoréducteur, le Cu_2O insoluble prédomine sur les autres espèces formées par le cuivre. Il est donc possible qu'une faible quantité de cuivre précipité se soit formée durant le test à pH = 11, ce qui aurait causé un rendement final réduit. Cependant, il est également possible qu'une erreur de mesure ou qu'un artefact soit apparu dû à la filtration en fin de test, ce qui fausserait le résultat final. Si tel est le cas, alors la meilleure cinétique durant les premières heures du test (différence de rendement de 10% après 4h) pourrait indiquer que l'augmentation du pH est en réalité bénéfique pour l'extraction du cuivre.

En observant la figure 5.14, on voit que l'augmentation du pH améliore le taux d'extraction du plomb, mais diminue celui du zinc. Le rendement d'extraction de l'aluminium est quant à lui inchangé. Cette situation diffère de ce qui a été rapporté par la littérature, où l'aluminium est extrait en proportion bien plus élevée lorsque le pH dépasse 10,5 [11] et où son taux d'extraction est presque complet à pH = 11 [47]. Ceci montre encore que son mécanisme de lixiviation ne fait pas intervenir la glycine dans sa forme anionique Gly^- .

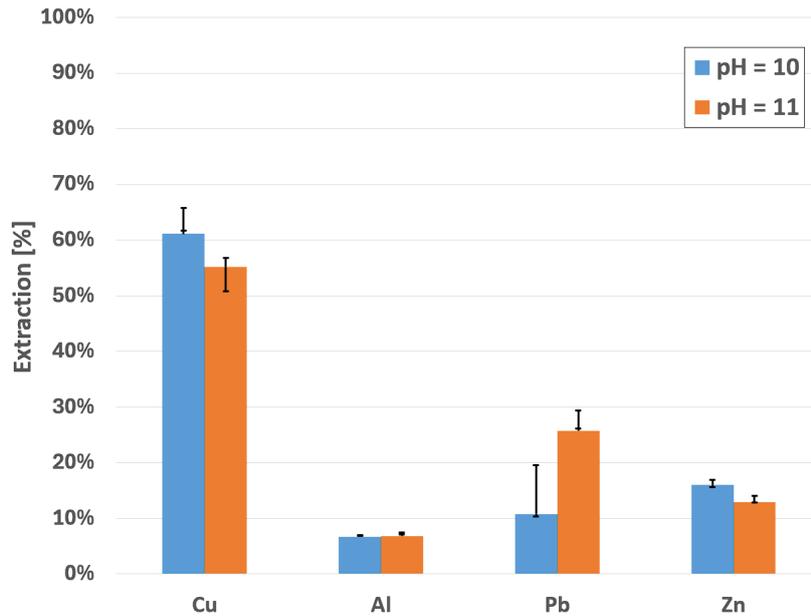


Figure 5.14 – Effet du pH sur la lixiviation de différents métaux après 24h de test

Le tableau 5.7 montre que les sélectivités du cuivre-vis-à-vis des autres métaux co-extraits ne sont pas fort impactées par un changement du pH :

Test n°	pH	Gly/Cu	Gly ⁻ /Cu _i	S _{Cu/Al}	S _{Cu/Pb}	S _{Cu/Zn}
1.1	10	2,22	1,36	3	712	96
2.7	11	2,93	2,76	2	490	90

Tableau 5.7 – Sélectivités du cuivre par rapport aux autres métaux en fonction du temps de résidence

On voit que $S_{Cu/Pb}$ reste très élevée, et $S_{Cu/Al}$ est réduite malgré les rendements d'extraction similaires à cause de la composition de l'échantillon, qui contenait en réalité plus d'aluminium et moins de cuivre par rapport à la moyenne.

Test n°	pH	Consommation de réactifs		Production d'impuretés			Production d'H ₂
		kg _{NaOH} /t	kg _{Gly} /t	kg _{Al} /t	kg _{Pb} /t	kg _{Zn} /t	kg _{H₂} /t
1.1	10	57	68	2.25	0.07	0.16	0.13
2.7	11	67	75	2.41	0.08	0.14	0.13

Tableau 5.8 – Résumé de la consommation des réactifs et de la production d'impuretés par tonne de matière traitée

Le tableau 5.8 indique que les impuretés produites et la consommation de glycine, de même que la consommation de glycine sont comparables lorsqu'on augmente le pH. Seule la consommation de NaOH est augmentée puisqu'il sert à contrôler le pH.

Il est difficile de conclure si l'augmentation pH est catégoriquement bénéfique pour l'extraction du cuivre par la glycine. En effet, la cinétique semble meilleure au court terme, mais le rendement final du cuivre est réduit après 24h, peut-être à cause d'une précipitation de Cu₂O causée par l'augmentation du pH. Le rapport théorique Gly⁻/Cu_i est également plus favorable à la lixiviation du cuivre lorsque le pH est augmenté, mais son effet positif sur le rendement n'a pas été constaté. Il semble donc que des effets contraires de l'augmentation du pH rendent son association avec le rendement difficile à caractériser de

manière concluante.

5.1.5 Influence de la température

Comme la figure 5.15 le montre, l'augmentation de la température est particulièrement bénéfique pour l'extraction du cuivre par complexation avec la glycine :

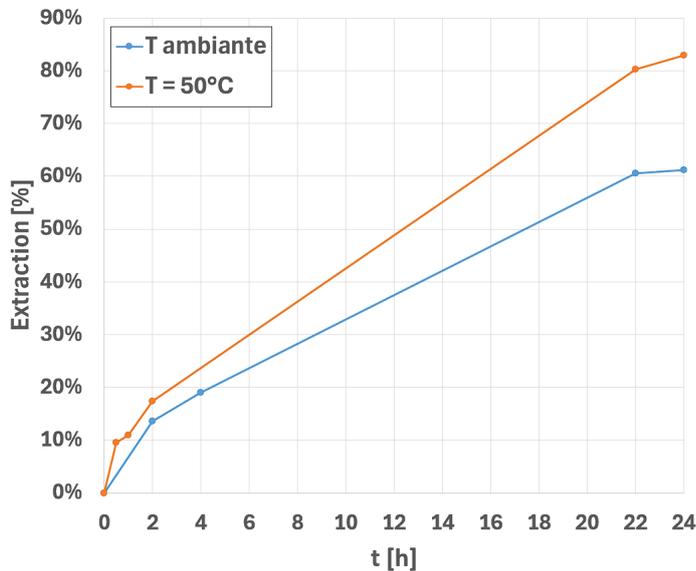


Figure 5.15 – Impact de la température sur l'extraction du cuivre

En effet, le rendement d'extraction est non seulement amélioré de 25 %, mais la cinétique d'extraction est meilleure dès le début lorsque le système est chauffé à 50°C. Ceci confirme que la température a un effet positif en accélérant la réaction d'extraction du cuivre. Ce résultat est cependant contraire à ce qui a été rapporté dans la littérature, bien qu'aucun contrôle continu du pH n'ait été implémenté dans les études réalisées. Lorsque la température est augmentée et que le pH est laissé libre d'évoluer naturellement, celui-ci a tendance à diminuer, ce qui réduit par conséquent le rapport Gly^-/Cu au cours du test, et mène à un rendement d'extraction plus faible pour le cuivre [11]. Dans le cas de ce travail, le pH est resté fixé à 10 tout au long du test, ce qui a permis de profiter de l'augmentation de température sans faire baisser le rapport Gly^-/Cu . La littérature suggère aussi qu'à pH constant, la fraction de glycine libre présente en solution est plus élevée qu'à température ambiante, comme le montre la figure 5.16.

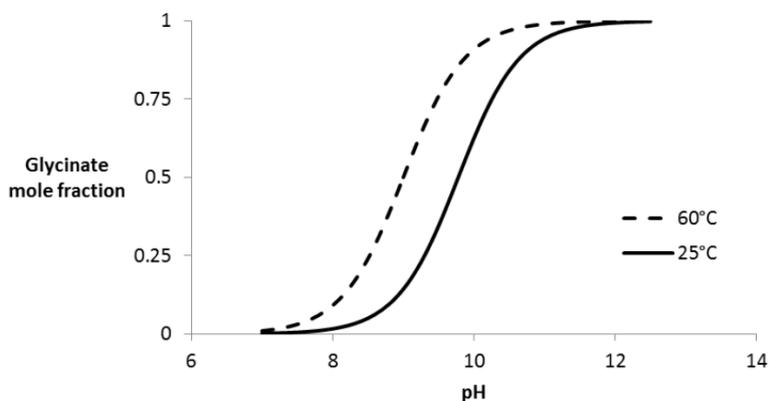


Figure 5.16 – Évolution de la fraction molaire de l'ion glycinate Gly^- à températures ambiante et élevée [48]

Il a été suggéré dans la littérature que le pKa du couple $H(Gly) - Gly^-$ de la glycine pouvait diminuer

linéairement avec l'augmentation de la température [48]. Ceci signifie qu'à pH constant, la fraction molaire de la forme anionique de la glycine est significativement plus présente en solution lorsqu'on chauffe le milieu. Ceci explique donc le rendement en cuivre amélioré que l'on peut observer dans la figure 5.15. Cette relation entre le pKa de la glycine et la température n'est pas pris en compte dans l'équation 5.1, car le pKa y est considéré comme constant en fonction de la température. Pour retrouver la valeur du pKa à 50°C, on fait une régression linéaire sur sa valeur pour $T = 50^\circ\text{C}$ à partir des données disponibles dans la littérature ($\text{pKa}(T=25^\circ\text{C}) = 9,8$ et $\text{pKa}(T=60^\circ\text{C}) = 9,0$ [65]), et on trouve $\text{pKa}(T=50^\circ\text{C}) = 9,23$.

La figure 5.17 indique le taux d'extraction final des différents métaux atteints en fin de test lorsque la température est augmentée. On remarque le même comportement que pour le cuivre : pour tous les métaux, la cinétique d'extraction est meilleure, et le rapport Gly^-/Cu accru tout au long du test fait augmenter le rendement. L'exception est cependant encore une fois faite pour le cas de l'aluminium, qui n'a pas d'amélioration significative de son taux d'extraction, malgré une cinétique initiale plus favorable. Ceci est une fois de plus un signe que la réaction d'extraction de l'aluminium est indépendante de la glycine. De plus, comme lors des autres variations de paramètres, on remarque aussi que le plomb est de nouveau extrait beaucoup plus efficacement par rapport au cas de base.

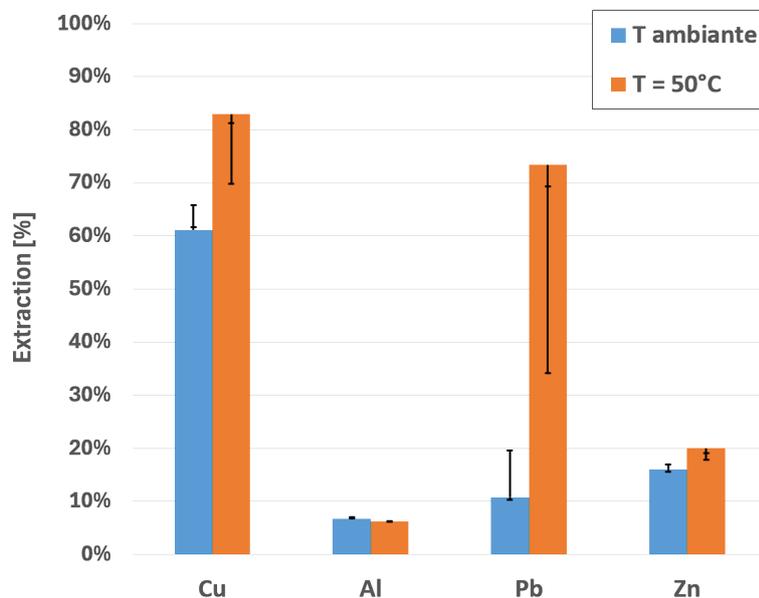


Figure 5.17 – Effet de la température sur la lixiviation de différents métaux après 24h de test

Le tableau 5.9 montre que les sélectivités du cuivre par rapport aux autres métaux restent relativement similaires lorsqu'on augmente la température du milieu réactionnel. $S_{\text{Cu}/\text{Pb}}$ est toujours très élevée en raison de la très faible teneur en plomb de la matière initiale, tandis qu'à l'inverse, son contenu plus élevé en aluminium rend $S_{\text{Cu}/\text{Al}}$ moins importante malgré le faible rendement d'extraction obtenu.

Test n°	T	Gly/Cu	Gly ⁻ /Cu _i	S _{Cu/Al}	S _{Cu/Pb}	S _{Cu/Zn}
1.1	25-30°C	2.22	1.36	3	712	96
2.6	50°C	3.05	2.61	4	440	98

Tableau 5.9 – Sélectivités du cuivre par rapport aux autres métaux en fonction de la température

Le tableau 5.10 montre les consommations de réactifs et la production d'impuretés associée à chaque test :

Test n°	T [°C]	Consommation de réactifs		Production d'impuretés			Production d'H ₂
		kg _{NaOH} /t	kg _{Gly} /t	kg _{Al} /t	kg _{Pb} /t	kg _{Zn} /t	kg _{H₂} /t
1.1	25-30	57	68	2.25	0.07	0.16	0.13
2.6	50	49	75	2.02	0.12	0.17	0.11

Tableau 5.10 – Résumé de la consommation des réactifs et de la production d'impuretés par tonne de matière traitée en fonction de la température

On voit que la consommation de NaOH est légèrement réduite par l'augmentation de la température durant le test. On remarque que la quantité d'hydrogène et d'impuretés produites est comparable entre les deux situations, sauf dans le cas du plomb où l'on en co-extrait légèrement plus lorsqu'on chauffe le milieu à 50°C.

On constate donc par ce test que l'augmentation de la température est nettement avantageuse pour la lixiviation du cuivre par la glycine. Elle permet d'augmenter le rapport Gly⁻/Cu du système en réduisant la valeur du pKa du couple H(Gly) - Gly⁻, ce qui augmente le rendement maximal que l'on peut obtenir à partir de la même quantité de glycine initiale.

5.1.6 Ajout de NH₃

Comme expliqué précédemment, l'ammoniaque peut faire office de co-lixiviant, catalyseur et régulateur de pH durant la lixiviation du cuivre par la glycine. L'effet du rapport molaire NH₃/Cu, indiqué dans la figure 5.18 est clair :

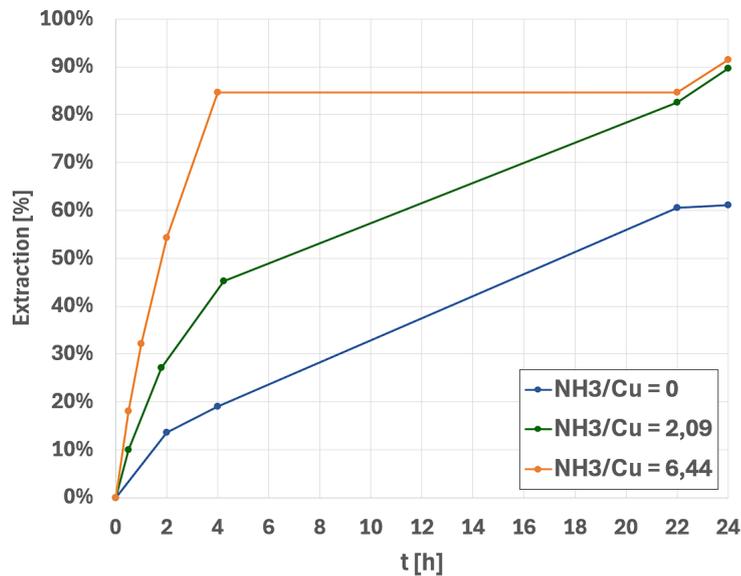


Figure 5.18 – Impact de l'ajout d'ammoniaque sur l'extraction du cuivre

L'ajout d'ammoniaque permet donc d'atteindre des rendements très avantageux lors de la lixiviation du cuivre par la glycine. En effet, la figure montre que 85% du cuivre contenu dans la matière initiale a été lixivié en seulement quatre heures avec le plus haut rapport NH₃/Cu. Aucun échantillon n'a été pris pour analyse entre 4 et 22h, mais il semblerait que le rendement du cuivre ait atteint un plateau très rapidement. On remarque qu'avec un ratio molaire NH₃/Cu moins élevé, on obtient un rendement d'extraction du cuivre similaire, mais moins rapidement (seulement 45% du cuivre lixivié en quatre heures). Dans tous les cas, la différence est flagrante, et ces résultats confirment donc bien l'avantage évident que confère l'utilisation du NH₃ dans la lixiviation du cuivre par la glycine.

La figure 5.19 illustre le rendement final obtenu pour chaque métal après 24h lors de chaque test lorsque de l'ammoniaque est ajouté au système de lixiviation :

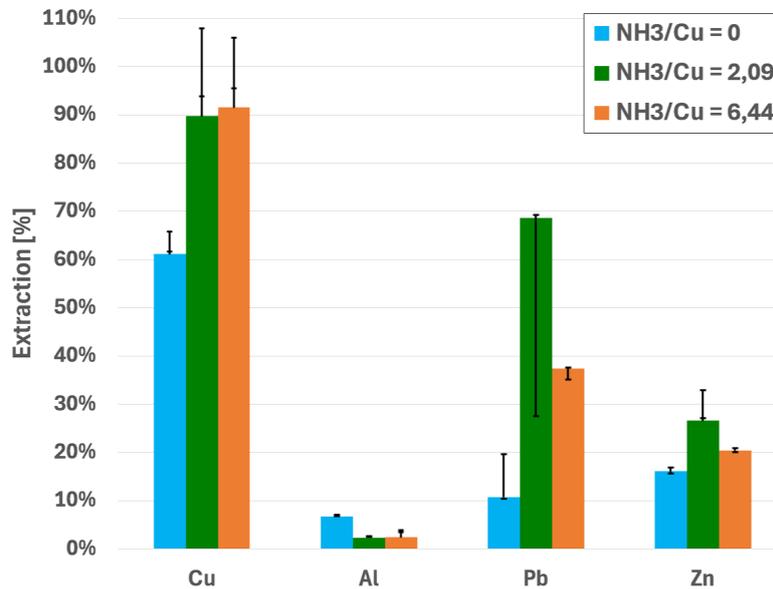


Figure 5.19 – Effet de l'ajout d'ammoniaque sur la lixiviation de différents métaux

Il est important de préciser que certains rendements calculés par le biais des bilans métallurgiques sont ici supérieurs à 100 %. EN réalité, cette situation n'est pas possible, mais est dû à une combinaison entre une matière initiale plus riche en cuivre que la moyenne des compositions (calculée dans la section 4.1), et une extraction très performante du cuivre. On a donc une situation où la quantité de cuivre totale dans les solutions (PLS, lavages, échantillons prélevés) est supérieure à celle calculée dans la matière initiale, déterminée via une moyenne de compositions.

On remarque que le taux d'extraction de l'aluminium est moins élevé lorsque du NH_3 est incorporé au système de lixiviation. En revanche, l'ammoniaque semble profiter à l'extraction du plomb et du zinc. Il est également important de préciser que l'ajout de NH_3 dans le système n'a pas changé l'absence d'extraction du fer et du magnésium. Le premier n'a toujours pas été détecté dans les solutions par l'analyse ICP, tandis que moins d'1% du second a pu être extrait dans la PLS après 24h de test. Le tableau 5.11 indique les sélectivités du cuivre par rapport aux différentes impuretés co-extraites :

Test n°	NH_3/Cu	Gly/Cu	Gly^-/Cu_i	$S_{\text{Cu}/\text{Al}}$	$S_{\text{Cu}/\text{Pb}}$	$S_{\text{Cu}/\text{Zn}}$
1.1	0	2.22	1.36	3	712	96
2.3	2.09	2.28	1.40	14	836	133
2.2	6.44	2.36	1.44	15	651	132

Tableau 5.11 – Sélectivités du cuivre par rapport aux autres métaux en fonction du temps de résidence

L'effet de la réduction du rendement d'extraction de l'aluminium est particulièrement visible ici : $S_{\text{Cu}/\text{Al}}$ est 5 fois supérieure lorsqu'on rajoute du NH_3 dans le milieu réactionnel. Ceci est probablement dû au fait qu'une quantité moins importante de NaOH a été ajoutée pour réguler le pH, puisque son rôle a partiellement été rempli par l'ammoniaque. Cette disponibilité réduite du NaOH dans la solution explique le faible taux d'extraction de l'aluminium par rapport au cas de base. Pour rappel, le mécanisme de lixiviation proposé pour ce métal est illustré par l'équation 5.2. On constate aussi $S_{\text{Cu}/\text{Pb}}$ et $S_{\text{Cu}/\text{Zn}}$ sont améliorées par l'ajout d'ammoniaque.

On peut voir par le tableau 5.12 que la consommation de NaOH est réduite de moitié par l'emploi de NH₃ comme régulateur de pH, et ce même pour un rapport NH₃/Cu réduit. La quantité d'hydrogène produite par tonne de matière traitée est également réduite de moitié en raison de la quantité inférieure d'aluminium lixivié, ce qui relâche moins d'hydrogène gazeux dans le système.

Test n°	NH ₃ /Cu	Consommation de réactifs			Production d'impuretés			Production d'H ₂
		kg _{NH₃} /t	kg _{NaOH} /t	kg _{Gly} /t	kg _{Al} /t	kg _{Pb} /t	kg _{Zn} /t	kg _{H₂} /t
1.1	0	0	57	68	2.25	0.07	0.16	0.13
2.3	2.09	16	31	75	0.81	0.10	0.20	0.05
2.2	6.44	46	32	75	1.12	0.12	0.20	0.06

Tableau 5.12 – Résumé de la consommation des réactifs et de la production d'impuretés par tonne de matière traitée en fonction de la quantité d'ammoniaque ajoutée

On constate donc que l'ajout de NH₃ permet d'améliorer considérablement les performances d'extraction du cuivre, et de réduire la production d'hydrogène et la co-extraction d'impuretés comme l'aluminium. un autre avantage de l'utilisation d'ammoniaque dans ce système de lixiviation est qu'il diminue la quantité de NaOH nécessaire pour la régulation continue du pH durant le test. En théorie, on pourrait même contrôler le pH en continu par ajout de NH₃ afin d'augmenter encore NH₃/Cu après le début du test, et réduire le nombre d'espèces chimiques intervenant dans le procédé. Bien qu'aucun désavantage majeur n'ait été constaté en laboratoire durant la lixiviation, certaines observations (qui seront traitées plus loin dans cette section du travail) rendent son implémentation à l'échelle industrielle difficilement réalisable.

5.1.7 Impact de la formation de mousse

Une observation a été faite de manière constante durant chacun des 10 tests de lixiviation qui ont pu être menés avec succès durant ce travail. En effet, il a été remarqué qu'une quantité significative de mousse se formait systématiquement à la surface de la solution. Ceci menait à des emportement des particules fines qui venaient adhérer aux parois du réacteurs et aux surfaces des équipements de mesure, ou alors restaient à la surface de la mousse sans jamais retourner dans la solution. De plus, il était possible de voir les bulles les plus grosses en taille éclater et projeter certaines des particules les plus fines contre les parois du réacteur. Tout ceci résultait en la formation progressive de dépôts de matière fine en dehors du milieu réactionnel, dont des paillettes de cuivre métallique qui n'étaient par conséquent jamais en contact avec la solution de glycine. Ceci a potentiellement pu réduire le taux d'extraction des métaux emportés, dont le cuivre, et constitue un problème qu'il convient de comprendre et atténuer à l'échelle industrielle.



Figure 5.20 – Production de mousse et formation de dépôts de matière fine sur les parois du réacteur durant les tests



Figure 5.21 – Dépôts de matières fines après retrait de la mousse en fin de test

Trois facteurs importants ont pu être identifiés dans la formation de cette mousse sur base des observations faites au cours des différents essais de lixiviation réalisés :

— **Concentration en glycine :**

Comme expliqué dans la section 1.2.2, la molécule de glycine possède une fonction amine à l'une de ses extrémités et une fonction acide carboxylique à l'autre. Ces deux fonctions rendent la molécule polaire, particulièrement lorsque la glycine est présente en solution sous sa forme zwitterionique [$^+H_3N - CH_2 - COO^-$]. La polarité de la molécule de glycine contribue à lui donner un effet de surfactant. Ceci signifie que lorsqu'une interface eau-air existe, les molécules de glycine vont avoir tendance à migrer dans sa direction et à s'arranger selon cet interface en orientant leur partie hydrophobe vers l'air, et leur partie hydrophile vers l'eau. Ceci réduit la tension superficielle de l'interface eau-air, et contribue à stabiliser la mousse.

— **Vitesse d'agitation :**

Lorsque la vitesse d'agitation dans le réacteur est augmentée, les bulles d'air produites par injection au fond du réacteur sont séparées en bulles de plus petite taille, ce qui augmente la surface totale de contact entre l'air et la solution et contribue à créer plus de mousse stabilisée par la glycine.

— **Injection d'air :**

De même que pour l'agitation, une injection plus importante d'air contribuera à augmenter la surface de contact entre l'air et la solution et intensifiera la formation de mousse dans le réacteur.

Les deux premiers facteurs mentionnés sont particulièrement importants lorsque l'on souhaite élever le pourcentage de solides de la pulpe pour améliorer la capacité de production du système, puisqu'on augmente en parallèle la concentration en glycine pour maintenir un ratio *Gly/Cu* constant, et que l'agitation doit être adaptée pour parvenir à maintenir une plus grande quantité de matière en suspension. Agir sur ces trois facteurs, ou utiliser un agent anti-moussant permettrait donc d'atténuer le problème de mousse rencontré durant les essais de lixiviation et d'éviter une perte de cuivre lixiviable.

5.1.8 Impact de la filtration

Il a été remarqué que pour la plupart des tests, la filtration des solutions produites (PLS et eaux de lavage) prenait un temps anormalement considérable. La plupart du temps, il fallait entre 15 et 20

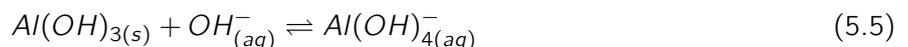
minutes pour produire environ 1,5 à 2 litres de PLS claire, et pratiquement deux fois plus de temps pour des volumes similaires d'eaux de lavage (en utilisant le même filtre pour les deux filtrations). Le débit de PLS filtrée semblait initialement élevé, mais diminuait progressivement et la solution ne finissait par traverser le filtre que goutte par goutte. Cet effet était cependant atténué lors du test 2.6, lorsque la température du système était augmentée. En revanche, lors des essais d'ajout d'ammoniaque, celui-ci était très remarquable : Le filtre se bouchait en moins de deux minutes, et la solution ne pouvait le traverser qu'au goutte-à-goutte. Il a par exemple fallu plus d'une heure pour filtrer les 2L de PLS produites lors du test 2.2, et environ deux fois plus longtemps pour filtrer les eaux de lavage. Une analyse XRF montre pour chacun des tests impliquant un ajout d'ammoniaque la composition du résidu fin récolté sur le filtre :

Test n°	NH ₃ /Cu	Al [%]	Ca [%]	Mg [%]	Si [%]	Cl [%]	Cu [%]	Fe [%]
2.2	6.44	8.98	6.38	3.54	3.12	2.48	0.50	0.86
2.3	2.09	10.4	10.2	4.06	3.13	1.24	1.20	1.05

Tableau 5.13 – Composition métallique des résidus fin récoltés sur les filtres lors des tests 2.2 et 2.3

On remarque que les deux espèces métalliques les plus présentes dans le filtre sont l'aluminium et le calcium. On peut donc raisonnablement supposer que ces éléments, ou les espèces qu'ils sont capables de former, sont à l'origine de ce problème de filtration. Le cas de l'aluminium n'est pas surprenant, puisque les hydroxides d'aluminium sont des particules connues pour leur capacité à encrasser les filtres. En effet, lorsque l'aluminium est présent en solution alcaline sous forme d'ion Al³⁺, celui-ci peut former un précipité gélatineux d'Al(OH)₃ insoluble. Ce gel d'hydroxides d'aluminium peut s'accumuler et venir colmater les pores des filtres. Il a également été rapporté que cet effet de colmatage des pores est accentué par la présence d'éléments inorganiques comme le magnésium et le calcium [66]. Ceci correspond à la situation rencontrée dans ce travail, car l'aluminium, le calcium et le magnésium sont dans les deux cas les éléments les plus présents dans la matière retenue par le filtre. Il est important de noter que l'étain, un métal connu pour provoquer des difficultés de filtration, n'était pas présent au delà de 0,13% dans l'analyse XRF présentée par la tableau 5.13.

L'aggravation significative de cet effet lorsque de l'ammoniaque remplace partiellement le NaOH comme régulateur du pH peut résider dans la différence de basicité de ces deux espèces. En effet, l'hydroxide d'aluminium insoluble formé en milieu basique est capable de se redissoudre en ion Al(OH)₄⁻ en présence d'un excès d'hydroxides OH⁻ :



Il est possible que cet excès d'OH⁻ soit amené par la base forte NaOH, mais qu'il n'ait pas été suffisant lorsque l'ammoniaque, une base faible, est utilisé comme régulateur de pH. On pourrait donc assister à une redissolution des hydroxides d'aluminium lorsque l'hydroxide de sodium est utilisé seul, mais pas (ou en moins grande proportion) lorsqu'il est partiellement remplacé par le NH₃, ce qui mène à un bouchage pratiquement complet du filtre. Il est important de noter que l'absence de redissolution des hydroxides d'aluminium lorsque du NH₃ est ajouté au système peut également expliquer les rendements inférieurs de ce métal constatés dans les tests 2.2 et 2.3 (voir section 5.1.6).

La filtration de la PLS est une étape indispensable dans un procédé typique d'hydrométallurgie puisqu'il convient de s'assurer qu'une quantité minimale de particules solides n'arrivent dans le circuit d'extraction par solvant. En effet, ceci permet d'éviter de nombreux problèmes d'encrassement des phases aqueuse et organique, et de formation de crud lors de leur mélange. Un mauvais débit de filtration pourrait ralentir tout le processus et faire de cette étape un *bottleneck* (littéralement, un "goulot", une section unique qui limite à elle seule la capacité de production d'une usine). Il est donc capital de s'assurer que la filtration soit rapide et efficace. Comme l'aluminium est le principal suspect derrière le blocage du filtre, il convient

de trouver un moyen de le soustraire au milieu réactionnel par prétraitement, ou post-traitement après la lixiviation. On pourrait par exemple effectuer un pré-traitement mécanique ou éventuellement une étape de pré-lixiviation pour sélectivement extraire l'aluminium avant la lixiviation du cuivre par la glycine. On pourrait aussi rajouter du NaOH dans la PLS après l'extraction du cuivre afin de redissoudre les hydroxides d'aluminium, mais il est possible que l'augmentation du pH ne fasse précipiter le cuivre sous forme d'oxydes (comme l'indique le diagramme de Pourbaix dans la figure 2.5), ce qui mènerait à une perte lors de la filtration. Une autre option serait de chauffer la PLS en fin de test afin de favoriser un débit de filtration suffisamment rapide, mais cela ne résoud pas en soi le problème fondamental rencontré, et il est probable que cette opération n'atténue sa sévérité que partiellement en provoquant par exemple une meilleure cristallisation des précipités d'aluminium.

5.1.9 Teneur en oxygène dissous

Il a été remarqué que pour l'entièreté des tests de lixiviation, les mesures d'oxygène dissous ont toujours été supérieures à 100 %, ce qui signifie que sa concentration n'a jamais diminué une fois que le système d'injection d'air comprimé était activé. En effet, comme expliqué précédemment, bien que la sonde DO ne permette pas de connaître la mesure exacte de concentration en oxygène dissous au cours du temps, elle mesure son évolution relative à une valeur initiale déterminée lors de la calibration de la sonde en début de test. Comme toutes les valeurs mesurées au cours du temps sont supérieures à 100% durant l'entièreté de chaque test, on peut raisonnablement conclure que l'absence de diminution de la concentration en oxygène dissous signifie que l'étape d'oxydation du cuivre n'est pas limitante dans le mécanisme de lixiviation par la glycine. Cette observation a par ailleurs été confirmée dans la littérature [50].

5.1.10 Comparaison avec Biolix

Dans cette section, la lixiviation du cuivre par la glycine en milieu alcalin est comparée à la lixiviation par l'acide sulfurique pratiquée à Biolix (dont le fonctionnement est décrit dans les sections 2.2.2 et 2.2.3). Une perspective industrielle est appliquée aux résultats produits par ce travail pour faciliter la comparaison et discuter de la faisabilité d'une hypothétique installation industrielle de lixiviation du cuivre par la glycine.

Temps de résidence et rendements

Comme indiqué par les résultats présentés précédemment, la réaction de complexation du cuivre par la glycine possède une cinétique très lente. Sans catalyse, les tests ont montré qu'il fallait 24h pour approcher un taux d'extraction proche de 90 % pour le cuivre dans certaines des conditions les plus favorables. Ceci est largement supérieur par rapport à Biolix, où les temps de résidence peuvent être jusqu'à deux fois plus courts [67]. Comme mentionné précédemment, un plus long temps de résidence implique qu'il faut construire des équipements de plus grande taille pour garder la même capacité de production. À l'échelle industrielle, l'utilisation de la glycine seule comme agent de complexation du cuivre pourrait donc apporter des coûts de capital largement supérieurs. Il est par conséquent absolument nécessaire d'utiliser du NH_3 pour catalyser la réaction et permettre un rendement acceptable pour un temps de résidence court. Les résultats présentés en section 5.1.6 montre qu'il est vraisemblablement possible de dépasser les 90% d'extraction pour le cuivre en moins de 6h. Ceci constitue donc une réduction significative par rapport au cas de Biolix, et en gardant le même parallèle, permettrait de réduire la taille des équipements pour la section de lixiviation d'une installation industrielle, et donc le capital d'investissement nécessaire à sa construction. Comme les meilleures performances ont été constatées pour les essais d'ajout de NH_3 au système (tests 2.2 et 2.3), les résultats de ces tests seront utilisés pour la suite de cette comparaison avec le cas de Biolix.

Consommation de réactifs

Dans le cas de Biolix, la consommation d'acide sulfurique par tonne de matière traitée est typiquement située entre 200 et 300 kg [67]. Lorsque l'on compare avec les consommations de réactifs lors des tests 2.2 et 2.3, on voit qu'une économie importante est faite lorsque la glycine est utilisée comme agent de complexation. En effet, seulement 75 kg/t de glycine sont nécessaires pour obtenir les mêmes performances. Cependant, il faut garder à l'esprit que la glycine est très chère comparée à l'acide sulfurique. En effet, sur le marché américain, au début de l'année 2025, son prix avait augmenté et était passé à 1995 USD/t (contre 1870 USD/t en décembre 2024) [68], alors qu'une tonne d'acide sulfurique produit aux États-Unis coûtait environ 125 USD durant le second trimestre de 2025 [69]. Ceci signifie que bien que la quantité de glycine nécessaire paraît très faible, son prix rend son utilisation en réalité très coûteuse par rapport au cas de l'acide sulfurique. Il faut ajouter à cela les consommations d'ammoniaque et d'hydroxide de sodium respectivement nécessaires à la catalyse de la réaction et au contrôle du pH. Au second trimestre, l'hydroxide de sodium coûtait 423 USD/t et l'ammoniaque coûtait 477 USD/t [70] [71]. On voit donc que malgré l'utilisation moins importante de réactifs en termes de masse, on a des coûts totaux qui peuvent être jusqu'à 3 fois supérieurs lorsqu'on utilise la glycine au lieu de l'acide sulfurique pour lixivier industriellement le cuivre.

Production d'impuretés

La production d'impuretés dépend principalement de leur rendement d'extraction durant la lixiviation, et de leur teneur dans la matière initiale. Un des avantages d'utiliser la glycine pour lixivier le cuivre est sa grande sélectivité par rapport aux autres métaux. En effet, les résultats présentés précédemment ont montré que l'aluminium, qui est le métal possédant la teneur la plus élevée dans la matière traitée dans ce travail, n'était extrait à hauteur de seulement 2-3% lorsque la glycine était utilisée avec l'ammoniaque. Dans le cas de l'acide sulfurique, des tests de lixiviation de PCBs réalisés sur le site, et dans les mêmes conditions que Biolix ont montré qu'il était possible de co-lixivier jusqu'à 23% de l'aluminium présent initialement dans la matière [25]. Les hauts rendements d'extraction des autres métaux comme le zinc ou le fer (qui n'est pas du tout lixivié par la glycine) montrent par ailleurs que l'utilisation d'acide sulfurique semble être moins sélectif et mène à une production d'impuretés plus importante dans la PLS. Une faible production d'impuretés est désirable puisqu'elle mène à une consommation moins importante de réactifs lors de la lixiviation. De plus, elle permet de réduire le débit de la purge nécessaire pour maintenir le niveau d'impuretés à une concentration minimale dans la boucle de lixiviation. Ceci est particulièrement important dans le cas de la glycine où les réactifs sont beaucoup plus coûteux que l'acide sulfurique. Un autre avantage de la sélectivité est la gamme de matières qu'il est possible de traiter plus élargie. En effet, la production d'impuretés importante force les installations utilisant l'acide sulfurique à se limiter à des matières pauvres en fer et en aluminium, ce qui n'est pas le cas lorsque la glycine est l'agent lixiviant. Cet éventail élargi peut potentiellement donner accès à des flux de matière qu'aucun procédé de recyclage ne traite encore à l'heure actuelle, ce qui confère un accès unique au producteur. Il est même par exemple possible qu'une industrie de recyclage du cuivre via la lixiviation par la glycine soit payée pour traiter de tels flux de matière.

Génération d'hydrogène et capacité de production

Un autre aspect de comparaison important est la production d'hydrogène lors de la lixiviation des différents métaux contenus dans la matière traitée. En effet, comme expliqué précédemment (voir section 2.2.3), la lixiviation de l'aluminium, du fer et du zinc mène à la formation d'hydrogène gazeux. Ceci limite pour des raisons de sécurité la capacité de production d'installations comme Biolix, qui produit environ 0,7-0,8 kg par tonne de matière traitée [67]. Dans le cas de la glycine, il a été montré qu'en présence d'ammoniaque, la quantité théorique d'hydrogène produit est plus de dix fois inférieure. En théorie, la limite de capacité à cause de la formation d'hydrogène gazeux serait virtuellement supprimée si la glycine

est utilisée industriellement pour lixivier le cuivre de ressources secondaires. Puisque ce travail montre qu'une augmentation du pourcentage de solides n'affecte pas le rendement d'extraction du cuivre, on pourrait dès lors viser des capacités de productions supérieures dans la pulpe sans avoir à se soucier de la production d'hydrogène gazeux.

Pression et température

À pression et température ambiantes, l'acide sulfurique n'est pas un agent de lixiviation efficace pour le cuivre (voir section 2.2.1). À Biolix, il est par exemple nécessaire de chauffer le milieu réactionnel à environ 80-100°C, et de le pressuriser jusqu'à 4-8 bar [67]. Ceci implique des coûts opérationnels considérables, et implique la production de CO₂ nocif pour l'environnement. En revanche, il a été démontré que des rendements de cuivre similaires étaient atteignables en utilisant la glycine comme agent de lixiviation, sans pour autant avoir à chauffer ou pressuriser le milieu réactionnel. Il a cependant été noté que tant que le pH était gardé constant durant la lixiviation, l'augmentation de la température avait tout de même un effet bénéfique et significatif, même à 50°C. Industriellement, utiliser la glycine au lieu de l'acide sulfurique permettrait donc d'éviter des coûts de chauffage et de mise sous pression des réacteurs de lixiviation, et réduit la production de gaz à effet de serre comme le CO₂.

Toxicité et corrosivité

Comme mentionné dans la section 1.2.2, contrairement à l'acide sulfurique, la glycine, en tant qu'acide aminé, n'est toxique ni pour l'homme ni pour l'environnement. Il n'y a par conséquent pratiquement pas de restrictions pour des raisons de sécurité sur son transport et son utilisation [47]. De plus, les conditions alcalines de la lixiviation par la glycine réduisent les exigences de résistance chimique et permet l'utilisation de matériaux de construction pour l'équipement moins coûteux qu'avec l'acide sulfurique [47]. De plus, puisque la glycine remplace l'acide sulfurique comme agent de lixiviation, aucun problème de formation de gypse bloquant la tuyauterie et l'équipement ne peut avoir lieu.

5.1.11 Conclusions

Dans cette section, les résultats des essais de lixiviation du cuivre par la glycine ont été présentés. Différents paramètres de la réaction ont été modifiés pour évaluer leur impact sur le procédé de lixiviation. Les résultats montrent que la cinétique très lente d'extraction du cuivre par la glycine pouvait être mitigée par l'augmentation de la température, de la concentration en glycine du milieu, et par l'ajout de NH₃ comme catalyseur, co-lixiviant, et régulateur de pH. De plus, il a été constaté durant la campagne d'expériences que la présence de NH₃ aggravait considérablement des problèmes pré-existants de filtration, ce qui rend son emploi à l'échelle industrielle difficilement réalisable à l'heure actuelle. Au vu des résultats présentés dans cette section, l'origine proposée du problème réside dans la précipitation d'hydroxides d'aluminium, connus pour les difficultés de filtration qu'ils entraînent fréquemment. Certaines mesures permettant de solutionner ce problème ont également brièvement été proposées. Une comparaison a finalement été faite entre les méthodes de lixiviation du cuivre par la glycine et par l'acide sulfurique au niveau industriel. Ceci a permis de mettre en avant les avantages considérables de la glycine, mais aussi certains de ses désavantages, le plus important étant son prix élevé.

5.2 Extraction par solvant

Comme détaillé dans la section 3.2, l'objectif principal des tests d'extraction par solvant est d'en vérifier la faisabilité. Le premier test effectué a donc eu lieu par une simple extraction du cuivre à partir d'une PLS produite par lixiviation de résidus de câbles. Comme expliqué précédemment, l'organique utilisé pour ces tests est un mélange composé à 90 % v/v d'un dérivé de kérosène, et à 10% v/v d'un mélange

entre deux extractants, le LIX 84-IC et le LIX860 NIC. Cet organique est le même que celui utilisé dans l'unité d'extraction par solvant à Biolix. Comme des problèmes manifestes de séparation des phases se sont immédiatement présentés, l'objectif des tests suivants a été d'en déterminer les causes potentielles. Des variations de conditions expérimentales ont été réalisées pour essayer de cibler à chaque fois une origine potentielle des problèmes observés. Un récapitulatif de chaque test et des conditions dans lesquelles il a été réalisé est présenté dans le tableau 3.2 de la section 3.2. Ce chapitre présente les résultats de chaque test et établit des liens avec la variation de chaque paramètre et condition expérimentale.

5.2.1 Cas de base

Comme expliqué précédemment, un premier test a été réalisé afin d'observer le comportement initial de l'extraction par solvant du cuivre à partir d'une PLS réelle de glycinate de cuivre produite par lixiviation de résidus de câbles. Une fois le temps de mélange écoulé et la solution contenant les phases organique et aqueuse versée dans l'ampoule à décanter, il a été manifeste que les phases ne pouvaient pas se séparer efficacement ni dans un court laps de temps. La figure 5.22 montre l'état de la séparation des phases après cinq minutes de décantation, tandis que la figure 5.23 montre l'état de l'aqueux après l'avoir séparé de l'organique après un temps de décantation d'une heure :



Figure 5.22 – Séparation des phases après cinq minutes de décantation

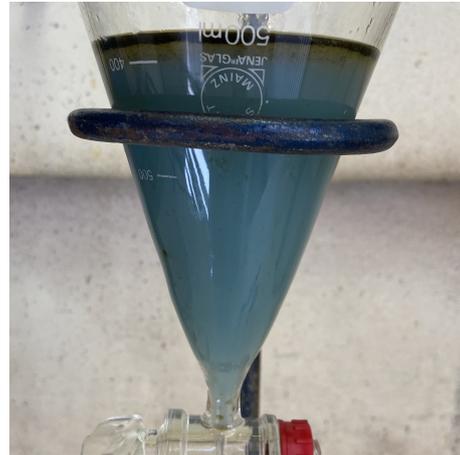


Figure 5.23 – Aqueux après une heure de décantation et une séparation de l'organique

On remarque qu'initialement, les phases sont très mal séparées, avec la couleur très foncée de l'organique chargé en cuivre qui domine à cause de la transparence de la phase aqueuse. Après une heure de décantation, les phases ont finalement pu être séparées correctement, et on voit qu'une couche de crud et une couche résiduelle d'organique apparaissent au sommet. On remarque surtout que l'entièreté de la phase aqueuse est trouble, et conserve une couleur bleutée, signe inmanquable que l'extraction n'est pas complète en une seule étape. La présence de crud indique quant à elle que des solides ont été présents durant le mélange des deux phases entre elles.

Une fois l'organique chargé récupéré, celui-ci a été *strippé* et son contenu en cuivre a été déséxtrait par deux mises en contact successives avec une solution d'acide sulfurique vierge. Aucun problème de séparation des phases ou de crud n'a été constaté durant la dés extraction. Après deux mises en contact, l'organique avait repris la couleur jaune originale qu'il avait lorsqu'il était parfaitement vierge (mais il restait légèrement trouble, alors que l'organique vierge était clair), tandis que l'électrolyte chargé avait pris la couleur bleuâtre typique d'une solution de sulfate de cuivre. Le temps de séparation des phases était inférieur à 1 minute, et aucun crud n'a été constaté à l'interphase, tandis que les solutions d'électrolytes

chargés étaient parfaitement claires. La figure 5.24 montre un bilan récapitulatif des compositions de chaque solution et indique aussi le taux d'extraction du chaque métal :

Elem:	INPUT			Organique chargé		OUTPUT											Précision	% Extraction
	PLS		Total	Raffinat		Électrolyte 1			Électrolyte 2			TOTAL	[%]	[%]				
	V [ml]	200		[g/l]	[g]	[g/l]	[g]	[%]	[g/l]	[g]	[%]				[g/l]	[g]		
Al	0,14	0,03	0,027	0,00	0,00	0,13	0,03	100,00%	0,00	0,00	0,00%	0,00	0,00	0,00%	0,027	101,50%	0,00%	
Ca	0,01	0,00	0,001	0,00	0,00	0,01	0,00	60,00%	0,00	0,00	20,00%	0,00	0,00	20,00%	0,002	60,00%	66,67%	
Cu	3,00	0,60	0,600	2,71	0,54	0,29	0,06	9,71%	2,51	0,50	83,50%	0,20	0,04	6,79%	0,601	99,80%	90,47%	
Pb	0,02	0,00	0,003	0,00	0,00	0,02	0,00	100,00%	0,00	0,00	0,00%	0,00	0,00	0,00%	0,003	100,00%	0,00%	
Zn	0,05	0,01	0,010	0,00	0,00	0,05	0,01	100,00%	0,00	0,00	0,00%	0,00	0,00	0,00%	0,010	106,12%	0,00%	
	pH	9,78				pH	9,10											

Figure 5.24 – Bilan récapitulatif de l'extraction des différents métaux lors du test 3.0

On peut voir par cette figure qu'environ 90 % du cuivre a pu être extrait en une seule étape de mise en contact avec un organique frais. Ce taux d'extraction a été calculé par un simple bilan de masse du cuivre sur les différentes solutions. Une autre manière de quantifier la performance d'une extraction est de calculer le *coefficient de distribution* relatif à au cuivre, comme expliqué dans la section 1.3 :

$$D_{Cu} = \frac{[Cu^{2+}]_O}{[Cu^{2+}]_{RAF}} \quad (5.6)$$

Ce coefficient de distribution se calcule donc en comparant la concentration en cuivre dans l'organique avec la concentration en cuivre restante dans le raffinat après l'étape d'extraction. Comme le bilan possède une excellente précision (99,80%) sur le cuivre, et que $[Cu^{2+}]_O$ n'a pas été analysée directement, il est possible de considérer que la désorption en deux étapes a permis de récupérer l'entièreté du cuivre contenu dans l'organique chargé. Pour ce test, le coefficient de distribution calculé est égal à 9,3, ce qui montre que l'extraction est d'une grande efficacité, et que la capacité d'absorption en cuivre de l'extractant correspond à la limite décrite par la stoechiométrie de la réaction d'extraction. On constate aussi par la figure 5.24 que 84% du cuivre contenu dans l'organique chargé a pu être récupéré en une seule étape de désorption. On remarque enfin qu'une grande sélectivité existe pour tous les métaux à l'exception du calcium, puisqu'aucun autre métal n'a pu être détecté dans les électrolytes chargés. Le cas du calcium peut être négligé puisqu'il n'était présent dans la PLS initiale qu'à hauteur de 6 ppm. Ceci montre que l'extraction par solvant du cuivre à partir de solutions de glycinate de cuivre est non seulement possible, mais aussi hautement performante lorsque des solutions d'organique et d'acide sulfurique initialement vierges sont employées.

Une filtration du raffinat au micropore (maillage $\simeq 0.45\mu\text{m}$) et une analyse XRF du filtre ont été réalisées pour tenter d'identifier qualitativement les impuretés responsables des problèmes rencontrés lors de l'extraction. La composition métallique approximative (étant donné la quantité très faible de matière analysée) de la matière accumulée sur le filtre est représentée dans le tableau 5.14 :

Fe	Cu	Br	Al	Ca
8,61 %	7,16 %	2,47 %	0,61 %	0,23 %

Tableau 5.14 – Composition métallique de la matière solide accumulée sur le filtre après filtration au micropore du raffinat

On considère que la fraction non-métallique de la matière analysée consiste en des particules d'organiques entraînées dans l'aqueux et bloquées sur le filtre par encrassement durant la filtration. Le tableau 5.14 montre que les deux espèces présentes en majorité sont le fer et le cuivre. Le cas du fer est particulièrement étonnant car sa concentration dans toutes les solutions analysées (y compris la PLS employée

pour ce test) a toujours été inférieure à son seuil de détection de 2 ppm. En écartant le cas du fer, on voit que le cuivre est l'espèce solide la plus présente dans le raffinat après l'extraction.

On conclut donc que malgré les hautes performances d'extraction et de dés extraction, un problème majeur de séparation des phases et de turbidité du raffinat rend l'extraction par solvant à partir de lixiviats réels de glycinate de cuivre infaisable à grande échelle. À ce stade, l'hypothèse émise est qu'une réaction de précipitation du cuivre a lieu lorsque la PLS est mise en contact avec l'organique vierge. En effet, comme l'indique la figure 5.24 l'indique, une diminution de pH a pu être constatée entre la PLS et le raffinat après l'extraction. Cette diminution s'explique par la libération de protons par l'extractant lorsque celui-ci réagit avec un ion Cu^{2+} durant l'extraction [16] :



Ce changement de conditions dans la solution a pu provoquer une précipitation des ions Cu^{2+} en hydroxides $\text{Cu}(\text{OH})_x$, ce qui expliquerait la présence de crud, et la turbidité du raffinat après extraction. Cependant, d'autres pistes ne sont pas pour autant écartées, comme par exemple celle de la responsabilité de l'extractant ou des impuretés co-lixivées dans le phénomène.

Il est important de noter que ces problèmes de séparation des phases et de crud n'ont pas été rapportés dans la littérature, et que le phénomène observé ici est vraisemblablement unique. Cependant, les expériences d'extraction par solvant à partir de solutions de glycinate de cuivre décrites dans la littérature ne font pas usage de vrais lixiviats de ressources secondaires comme dans ce travail, mais de solutions synthétiques préparées par lixiviation de métaux purs en poudre [16], ou bien à partir de sulfates de cuivre [51].

5.2.2 Essais avec d'autres extractants

Lors du test initial d'extraction par solvant, un mélange 50%-50% v/v de LIX 84-IC, plus performant en extraction, et de LIX 860 N-IC, meilleur pour la dés extraction a été utilisé en guise d'extractant. Les deux essais présentés dans cette partie ont fait usage de deux extractants différents des LIX. L'Acorga M5640 est également une oxime, tandis que l'Aliquat 336 est un sel quaternaire d'ammonium. L'Acorga est un réactif fréquemment utilisé en extraction par solvant, y compris pour le cuivre. L'Aliquat est quant à lui considéré comme un liquide ionique, avec la formule chimique générale R^+Cl^- , où R^+ est un cation formant le reste de la molécule.

Les figures 5.25 et 5.26 montre l'état des solutions après mélange des deux phases et décantation pendant dix minutes, pour chacun des extractants utilisés :



Figure 5.25 – Phases séparées après un essai d'extraction par solvant avec l'Acorga comme extractant

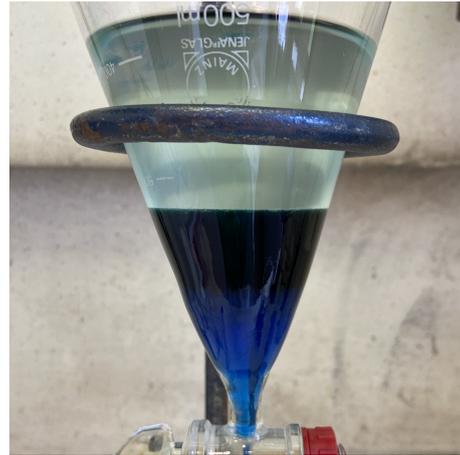
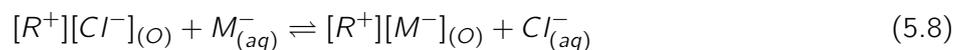


Figure 5.26 – Phases séparées après un essai d'extraction par solvant avec l'Aliquat 336 comme extractant

La figure 5.25 montre clairement qu'en dix minutes, les phases ne sont pas encore parfaitement séparées, et que l'aqueux reste complètement trouble. De plus, celui-ci conserve une couleur bleutée, ce qui indique que l'extraction n'est pas complète. En revanche, la phase organique est devenue pratiquement noire, ce qui signifie qu'un transfert de cuivre significatif a tout de même eu lieu. Il est très difficile de dire si du crud a pu se former à l'interphase étant donné la couleur très sombres des deux phases et leur mauvaise séparation. À ce stade de décantation, l'interphase ne forme pas une ligne parfaitement plate, mais plutôt un gradient de couleur. On voit donc très bien que le problème de turbidité de l'aqueux et de temps de séparation des phases n'est pas résolu par l'Acorga. Ceci n'est pas étonnant car le composé actif d'extraction dans l'Acorga M5640 (le salycilaldoxime) est le même que celui du LIX860 N-IC.

La figure 5.26 montre qu'un transfert de cuivre n'a pratiquement pas eu lieu lorsque l'aliquat est utilisé comme extractant. L'organique est très légèrement bleuté, mais le raffinat est surtout toujours de la même couleur que la PLS avant l'extraction. Ceci s'explique par le fait que les mécanismes d'extraction par solvant qui impliquent l'Aliquat 336 sont basées sur un échange d'anions entre l'Aliquat et l'espèce contenant le métal d'intérêt. L'équation suivante montre le mécanisme d'extraction de l'élément d'intérêt M^- lorsque l'aliquat 336 est utilisé comme extractant [72] :



Comme le cuivre que l'on cherche à extraire est présent en solution sous forme de cation Cu^{2+} , il est peu étonnant de ne voir aucun transfert prendre place. On constate donc par ces deux essais que le problème n'est pas résolu par un changement d'extractant. L'aqueux reste toujours trouble, et les phases ne peuvent pas se séparer efficacement.

5.2.3 Filtration de la PLS

La PLS employée a été filtrée au filtre micropore (maillage $\simeq 0,45\mu m$) afin de s'assurer qu'aucune particule solide fine ne soit présente dans la solution aqueuse au moment de la mise en contact des phases. Ceci permet d'établir un lien entre la pré-existence de fines particules dans la PLS et les phénomènes de temps de séparation des phases importants, la formation de crud, etc... constatés lors des tests précédents. La figure 5.27 illustre l'état de séparation des phases après un temps de décantation d'environ cinq minutes :

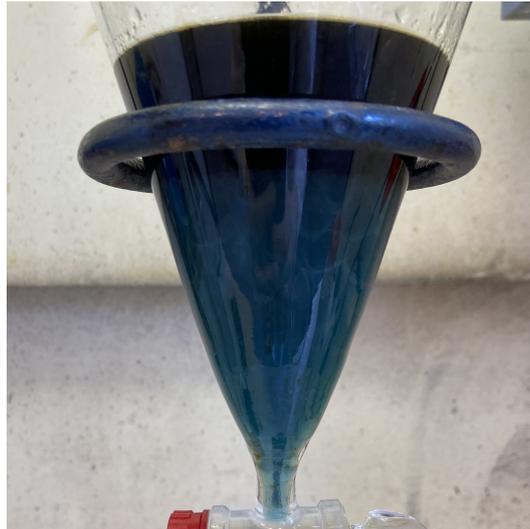


Figure 5.27 – Séparation des phases après environ cinq minutes de décantation lorsque la PLS est pré-filtrée

On remarque que l'aqueux reste toujours trouble, et conserve une couleur bleue foncée, signifiant qu'une quantité significative de cuivre n'a pas pu être extraite. La séparation des phases semble de nouveau incomplète. La figure 5.28 montre le bilan massique des différents métaux durant l'extraction et la dés-extraction du cuivre :

Elem:	INPUT			Organique chargé		OUTPUT										Précision	% Extraction		
	PLS		Total	V [ml]		Raffinat			Électrolyte 1			Électrolyte 2			TOTAL			[%]	[%]
	V [ml]	100		[g/l]	[g]	[g/l]	[g]	100	[g/l]	[g]	100	[g/l]	[g]	100					
Al	0,14	0,01	0,014	0,00	0,00	0,13	0,01	100,00%	0,00	0,00	0,00%	0,00	0,00	0,00%	0,013	104,65%	0,00%		
Cu	3,00	0,30	0,300	2,21	0,22	0,80	0,08	26,60%	2,04	0,20	67,74%	0,17	0,02	5,65%	0,301	99,77%	73,57%		
Pb	0,02	0,00	0,002	0,00	0,00	0,02	0,00	100,00%	0,00	0,00	0,00%	0,00	0,00	0,00%	0,002	106,67%	0,00%		
Zn	0,05	0,01	0,005	0,00	0,00	0,04	0,00	93,18%	0,00	0,00	6,82%	0,00	0,00	0,00%	0,004	118,18%	5,77%		

Figure 5.28 – Bilan récapitulatif de l'extraction des différents métaux lors du test 3.6

On constate que l'extraction du cuivre est en effet moins complète lorsque la PLS est filtrée en amont de la mise en contact des phases aqueuse et organique. Seulement environ 74% du cuivre contenu dans la PLS a pu être emporté par l'organique vierge, contre plus de 90 % lors du premier test (cas de base). Le coefficient de distribution D_{Cu} était ici égal à 2,8, contre 9,3 lorsque la PLS n'est pas filtrée au micropore. On constate donc une extraction apparemment moins performante si la PLS est filtrée avant d'être soumise à une extraction par solvant. Puisque le raffinat reste toujours aussi trouble et que du crud apparaît encore après avoir filtré la PLS, on peut raisonnablement conclure que les problèmes rencontrés ne sont pas dûs à des particules solides pré-existantes, mais bien à leur apparition *durant* le mélange des phases, ce qui ne peut s'expliquer que par une réaction de précipitation due à un changement des conditions dans la solution aqueuse.

5.2.4 Variation du pH

Le pH de la PLS employée a été modifié par ajout de NaOH, afin de déterminer si la réaction hypothétique de précipitation est causée par une baisse de celui-ci. Le pH a été augmenté de manière à contrebalancer sa diminution lorsque le cuivre est extrait et éventuellement empêcher la réaction hypothétique de précipitation qui a lieu lorsque le pH descend en dessous de 10. Ce test permet également d'évaluer l'effet d'une augmentation du pH sur la performance de l'extraction par solvant du cuivre.

Les figures 5.29 et 5.30 montrent une fois de plus que l'aqueux est complètement trouble après mélange et décantation des phases :



Figure 5.29 – Séparation des phases après environ cinq minutes de décantation lorsque le pH initial de la PLS est égal à 11

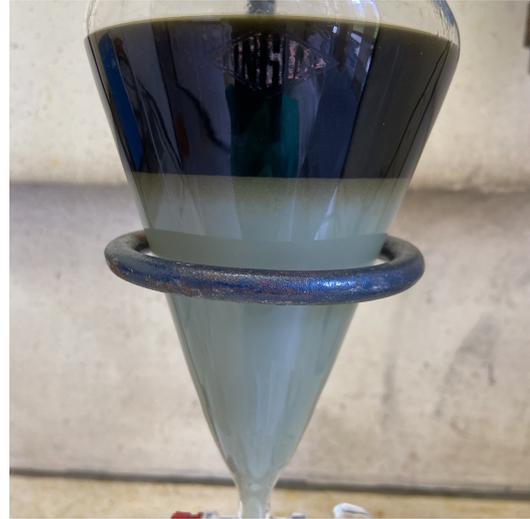


Figure 5.30 – Séparation des phases après environ trente minutes de décantation lorsque le pH initial de la PLS est égal à 11

On peut aussi voir que du crud s'est formé, ce qui indique que des particules solides étaient présentes et ont participé à la stabilisation de l'émulsion formée lors du mélange des deux phases. La différence de niveau de l'interphase et de couleur du raffinat entre les figures 5.29 et 5.30 indique aussi que bien que la majorité de l'organique semble être efficacement séparée en un temps de décantation assez court, il en reste toujours une partie emprisonnée dans le raffinat. Ceci force l'utilisateur à imposer un temps de décantation plus long s'il souhaite éviter des pertes significatives d'organique chargé. La figure 5.31 montre le bilan massique des différents métaux durant ce test :

Elem:	INPUT			OUTPUT											Précision	% Extraction
	PLS		Total	Raffinat			Électrolyte 1			Électrolyte 2			TOTAL			
	V [ml]	224		V [ml]	224	V [ml]	200	V [ml]	200	V [ml]	200					
[g/l]	[g]	[g]	[g/l]	[g]	[%]	[g/l]	[g]	[%]	[g/l]	[g]	[%]	[g]	[%]	[%]		
Al	0,14	0,03	0,03	0,14	0,03	100,00%	0,00	0,00	0,00%	0,00	0,00	0,00%	0,03	100,00%	0,00%	
Ca	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	100,00%	0,00	0,00	0,00%	0,00	0,00	0,00%	0,00	100,00%	0,00%	
Cu	3,00	0,67	0,67	0,60	0,13	19,91%	2,49	0,50	74,17%	0,20	0,04	5,92%	0,67	100,00%	80,09%	
Pb	0,02	0,00	0,00	0,02	0,00	100,00%	0,00	0,00	0,00%	0,00	0,00	0,00%	0,00	100,00%	0,00%	
Zn	0,05	0,01	0,01	0,00	0,01	93,13%	0,00	0,00	6,87%	0,00	0,00	0,00%	0,01	100,00%	6,87%	
	pH	11,0		pH	10,1											

Figure 5.31 – Bilan récapitulatif de l'extraction des différents métaux lors du test 3.3

Il est important de noter que la composition du raffinat n'était ici pas connue, et a été reconstituée en faisant la différence entre les électrolytes 1 et 2 avec la PLS originale. On remarque que l'extraction est moins performante lorsque le pH de la solution chargée en cuivre est augmenté avant le mélange des phases. Le coefficient de distribution du cuivre D_{Cu} , avec une valeur de 4 (contre 9,3 lorsque la PLS était à pH = 10), est également moins élevé par rapport au test 3.0. On constate encore une fois une diminution du pH, mais celui-ci reste supérieur à 10 à la fin de l'extraction par solvant.

Augmenter le pH de la PLS à 11 n'est donc pas avantageux pour l'extraction de son cuivre, et ne permet

pas non plus de résoudre les problèmes de séparation des phases et de crud rencontrés. Modifier le pH entre la lixiviation et l'extraction par solvant impliquerait par ailleurs une consommation supplémentaire de NaOH à l'échelle industrielle. Par exemple, en considérant que les résidus de câbles contiennent 3% de cuivre et que son rendement de lixiviation est de 90%, on génère une dépense supplémentaire de 43 kg/t de NaOH en plus rien que pour amener la PLS à 11 au lieu de 10. Ce rapport augmente si la matière lixiviée contient plus de cuivre (on a moins de matière à introduire pour garder la même $[Cu^{2+}]_{PLS}$, et par conséquent un volume réactionnel plus faible pour garder le %Sol. constant), ou diminue si on souhaite viser une concentration en cuivre dans la PLS plus élevée en augmentant la quantité de matière introduite dans le même volume réactionnel.

5.2.5 Emploi de PLS synthétiques

Les tests suivants ont été réalisés en prenant des solutions de glycinate de cuivre synthétiques, préparées par mélange de sulfate de cuivre et de glycine. La couleur des solutions passe de cyan clair à bleue foncée lorsque du NaOH 1M est ajouté pour ajuster le pH à 10, ce qui montre bien que l'ion Cu^{2+} se dissocie de l'ion sulfate SO_4^{2-} et s'associe avec la glycine libre Gly^- . Un premier essai d'extraction a été réalisé en prenant une solution contenant uniquement des ions sulfates et du cuivre complexé avec la glycine à une concentration $[Cu^{2+}] = 2$ g/l. L'objectif principal de ce test est de reproduire ce qui a été effectué dans la littérature [51].

Un second test a ensuite été réalisé sur une solution synthétique préparée de la même manière, mais en ajoutant aussi du sulfate d'aluminium ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$). La seconde solution synthétique a des concentrations en cuivre et en aluminium proches de celles de la PLS employée lors des autres tests d'extraction par solvant ($[Cu^{2+}] = 3,2$ g/l et $[Al]_{tot} \simeq 140$ ppm). Il est important de préciser qu'un précipité s'est formé lors de l'ajustement du pH de la seconde solution synthétique par ajout de NaOH, et celle-ci a par conséquent dû être filtrée (filtre de maillage 4-12 μ m) avant de pouvoir être utilisée pour l'extraction par solvant. L'objectif principal de ce second test est de cibler spécifiquement l'aluminium comme impureté responsable des problèmes rencontrés lors de l'extraction par solvant. Les figures 5.32 et 5.33 montrent pour chaque test l'état des solutions après la mise en contact des phases et environ cinq minutes de décantation :



Figure 5.32 – Séparation des phases lors de l'extraction par solvant à partir d'une solution synthétique de glycinat de cuivre



Figure 5.33 – Séparation des phases lors de l'extraction par solvant à partir d'une solution synthétique d'aluminium et de glycinat de cuivre

On voit dans la figure 5.33 que les problèmes rencontrés précédemment ne se sont pas manifestés ici avec la solution synthétique de glycinate de cuivre. Le raffinat est tout à fait clair, aucun crud n'est visible à l'interphase, et celui-ci forme une surface parfaitement lisse. De plus, les phases ont été séparées complètement en moins de 2 minutes, et aucune fraction solide ou précipité n'ont été constatés. Une analyse du raffinat a montré que celui-ci ne contenait plus aucune trace de cuivre (la limite inférieure de détection étant à 2 ppm), ce qui montre qu'une extraction complète dans l'organique a eu lieu en une seule étape. La figure 5.34 montre le bilan massique du cuivre lors de l'extraction et des étapes de dés extraction qui ont suivi :

INPUT				OUTPUT												Précision	% Extraction	
PLS			Total	Organique chargé			Raffinat			Électrolyte 1			Électrolyte 2			TOTAL	[%]	[%]
V [ml]	200			V [ml]	200		V [ml]	200		V [ml]	200		V [ml]	200				
Elem:	[g/l]	[g]	[g]	[g/l]	[g]	[%]	[g/l]	[g]	[%]	[g/l]	[g]	[%]	[g/l]	[g]	[%]	[g]	[%]	
Cu	2,01	0,40	0,402	0,22	0,04	10,85%	0,00	0,00	0,00%	1,66	0,33	82,68%	0,13	0,03	6,47%	0,402	100,00%	100,00%
	pH 10,11						pH 9,24											

Figure 5.34 – Bilan récapitulatif de l'extraction des différents métaux lors du test 3.4 (PLS synthétique sans impuretés)

Il est important de noter que la composition de l'organique chargé n'était pas connue, et qu'elle a de nouveau été restituée en calculant la différence de cuivre entre l'entrée (PLS) et la sortie (raffinat et électrolytes) du bilan massique. On voit que les deux étapes de dés extraction ne permettent de récupérer que 89,15% du cuivre extrait. La figure 5.33 montre que les problèmes rencontrés précédemment se reproduisent lorsque la PLS synthétique contient aussi de l'aluminium. Bien que le temps de séparation des phase soit court, l'aqueux conserve une quantité importante d'organique dans sa matrice, comme l'indique sa couleur. La figure 5.35 montre aussi qu'une importante quantité de crud a également pu se former lors du mélange des phases, malgré une pré-filtration de la PLS :

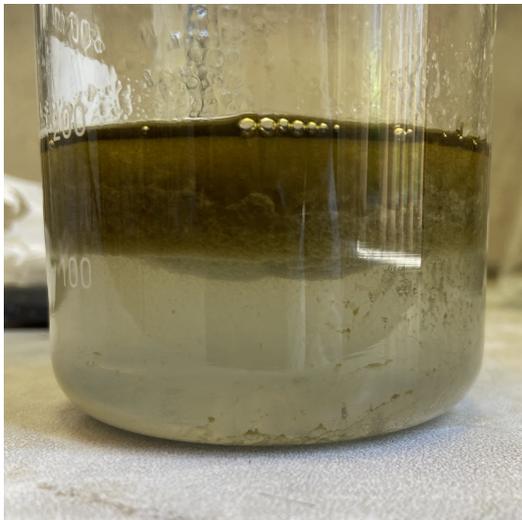


Figure 5.35 – Raffinat et crud après un temps de décantation de plus d'une heure

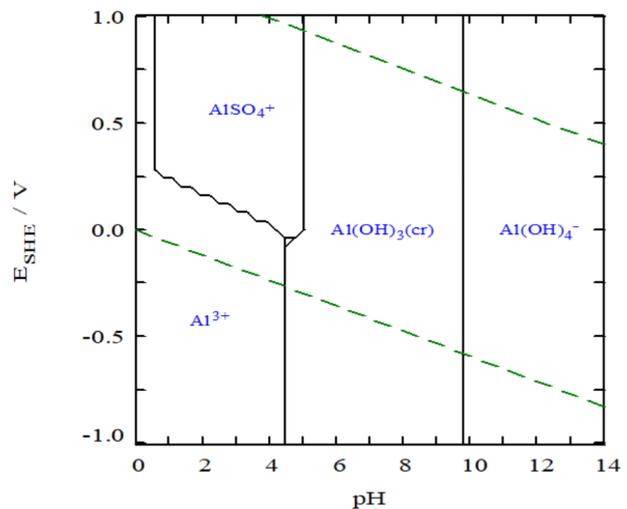


Figure 5.36 – Diagramme de Pourbaix du système Al-Glycine-SO₄

En effet, sur le diagramme de Pourbaix du système aluminium - glycine en présence de SO₄²⁻ (figure 5.36), on remarque que l'espèce prédominante lorsque le pH diminue en dessous de 10 est un précipité insoluble d'hydroxide d'aluminium. Ceci indique une fois de plus que la diminution de pH observée durant les tests d'extraction a pu donner lieu à une réaction de précipitation de l'aluminium sous forme d'hydroxides.

Ces deux essais permettent donc non seulement de confirmer que l'extraction par solvant est hautement

performante lorsqu'une solution synthétique contenant uniquement du glycinate de cuivre est employée, mais aussi que la présence d'aluminium est une cause possible des problèmes de séparation des phases et de cruds observés précédemment.

5.2.6 Conclusions

Bien que la performance de l'extraction par solvant du cuivre provenant de solutions de glycinate de cuivre soit prouvée dans la littérature [16] [51] et redémontrée dans ce travail, un problème inédit de turbidité du raffinat et de mauvaise séparation lors de l'utilisation de vrais lixiviats rend cette technique difficile à apporter à l'échelle industrielle. Des essais de variation de conditions expérimentales ont été menés afin de déterminer l'origine du problème. Une réaction de précipitation provoquée par la diminution du pH durant la réaction de transfert du cuivre a été avancée pour expliquer les phénomènes rencontrés. Une analyse du résidu solide après la filtration du raffinat montre que celui-ci est composé principalement de cuivre et de fer, bien que l'aluminium ait également été identifié comme impureté pouvant précipiter durant l'extraction par solvant lors d'un essai dédié. Des facteurs comme l'extractant, l'augmentation du pH ou la filtration en amont du mélange des phases ont été écartés et n'ont pas contribué à atténuer ou résoudre les problèmes de crud et de séparation des phases.

Chapitre 6

Conclusions et perspectives

6.1 Conclusions

Dans ce travail, la substitution de l'acide sulfurique par la glycine comme agent lixiviant du cuivre a été étudiée, spécifiquement dans le cadre du recyclage des ressources secondaires. Des essais de lixiviation à partir d'une fraction pauvre en cuivre de résidus de câbles électriques et électroniques ont été effectués afin de déterminer l'impact de la variation de certains paramètres opératoires et conditions de réaction sur la complexation du cuivre par la glycine. Certains paramètres sont particulièrement bénéfiques à la lixiviation du cuivre par la glycine, comme par exemple la concentration initiale de la solution en glycine, l'augmentation de la température du système de réaction, et plus remarquablement encore, l'ajout d'ammoniaque, qui agit comme régulateur de pH, co-lixiviant, et catalyseur pour la réaction en modifiant le mécanisme par lequel le cuivre métallique entre en solution. Il a été observé que des rendements supérieurs à 90 % pouvaient être atteints en moins de six heures pour le cuivre, en maintenant une co-extraction minimale d'impuretés comme l'aluminium, le plomb, ou le zinc. Durant ces essais, la lixiviation de l'aluminium métallique contenu dans la matière traitée ne montrait pas de corrélation avec la présence variable de glycine libre capable de lixivier les autres métaux. Par conséquent, ce travail propose un mécanisme alternatif de co-extraction de l'aluminium, qui n'implique pas la glycine, mais le NaOH comme agent capable de dissoudre ce métal.

La glycine comme lixiviant du cuivre a ensuite été discutée et comparée à l'acide sulfurique dans une perspective industrielle de recyclage des ressources secondaires comme les déchets électroniques et électriques. Ce travail argumente qu'outre sa non-toxicité, la glycine est préférable en de nombreux aspects à l'acide sulfurique. En effet, l'ajout d'ammoniaque au système permet de compenser complètement la cinétique lente de la complexation du cuivre par la glycine, ce qui pourrait réduire le temps de résidence nécessaire à une extraction optimale ($\geq 90\%$) par un facteur allant jusqu'à 2 par rapport à la lixiviation par l'acide sulfurique. Une sélectivité vis-à-vis des autres impuretés plus avantageuse a également pu être constatée, ainsi qu'une production estimée d'hydrogène réduite. Des économies d'énergie sont également possibles étant donné que la réaction de complexation entre la glycine et le cuivre peut tout à fait se produire à température et à pression ambiante, contrairement à la lixiviation du cuivre par la glycine. De plus, une réduction de la performance n'a pas été observée lorsque la quantité de matière insérée dans le volume de réaction est doublée, ce qui montre qu'une capacité de production élevée est également possible sans perte lorsque la glycine remplace l'acide sulfurique comme agent de lixiviation du cuivre.

Cependant, certaines complications se sont manifestées durant les essais de lixiviation. En effet, la filtration des solutions enrichies en cuivre après la lixiviation est freinée par un bouchage du filtre en raison d'un précipité d'hydroxides d'aluminium. De plus, une formation excessive de mousse a également été constatée, et pourrait provoquer des pertes de rendements non négligeables en séparant les particules de la solution de glycine. Des solutions techniques à ces difficultés ont brièvement été abordées dans ce travail.

Des essais d'extraction par solvant ont également été réalisés dans ce travail afin de déterminer la faisabilité de cette opération essentielle dans l'hydrométallurgie du cuivre. Les résultats ont montré qu'un problème important et inédit de séparation des phases, et de formation de crud se produit lorsque des lixiviats réels de glycinates de cuivre sont mis en contact avec la phase organique durant l'extraction par solvant. Les résultats d'essais de variations de paramètres opératoires suggèrent qu'une réaction de précipitation est à l'origine des problèmes rencontrés, en raison d'un changement soudain de conditions durant l'extraction du cuivre dans la phase organique. L'aluminium, mais aussi le cuivre lui-même ont été avancés comme éléments à l'origine de cette précipitation de particules solides.

En conclusion, la glycine, en tant que lixiviant du cuivre, semble apporter un nombre d'avantages concrets par rapports à l'acide sulfurique, et pourrait bien en devenir un potentiel concurrent à l'avenir dans le traitement hydrométallurgique du cuivre issu des ressources secondaires, mais un nombre d'obstacles techniques et économiques importants relevés par ce travail empêchent à l'heure actuelle son utilisation au niveau industriel.

6.2 Perspectives

Il est recommandé pour la recherche future de réaliser des essais de génération de gaz en colonne en présence de NH_3 . Ces tests consistent à récolter les gaz produits lors de la lixiviation et de les faire passer dans des barboteurs contenant des substances chimiques capables de capter sélectivement certains gaz en réagissant avec ceux-ci. L'hydrogène est quant à lui récolté en fin de parcours dans une colonne qui permet de mesurer directement son volume généré. Ces tests permettraient de déterminer précisément la quantité d'hydrogène (et d'autres gaz comme le CO_2) générée par tonne de matière, et de pouvoir établir plus précisément son origine tant au niveau des réactifs impliqués que de la matière lixiviée. De même, il est recommandé d'effectuer un test de lixiviation à l'acide sulfurique avec la même matière que celle employée durant ce travail, afin de pouvoir comparer plus fiablement les performances de la glycine face à l'acide sulfurique comme agent de lixiviation du cuivre. Des essais de combinaisons de paramètres avantageux (température, concentration en glycine, etc...) permettraient aussi de déterminer le comportement du système lorsque plusieurs conditions expérimentales sont modifiées, et de voir leurs influences mutuelles possibles. Ceci indiquerait aussi le meilleur rendement atteignable si l'on adopte les conditions les plus favorables à la lixiviation du cuivre.

Concernant la filtration et les problèmes rencontrés durant ce travail, une analyse XRF du résidu fin récolté sur un filtre après un test sans ajout d'ammoniaque permettrait d'identifier plus clairement les composés responsables du blocage du filtre par comparaison avec les résultats obtenus dans ce travail. Des essais de redissolution d'un précipité d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ avec du NaOH ou du NH_3 permettraient de vérifier l'hypothèse avancée dans ce travail selon laquelle la base utilisée est à l'origine des hydroxides d'aluminium bloquant le filtre, en comparant la quantité de précipité restant après l'ajout de la base. Enfin, une analyse de la teneur en glycine libre permettrait de connaître précisément la consommation de ce réactif durant les tests. Ceci pourrait également apporter plus d'informations (par association) sur la co-extraction des autres métaux en présence de glycine, dont les mécanismes n'ont pas encore été étudiés en détail jusqu'à présent.

Pour l'extraction par solvant, il est recommandé que la recherche future se concentre sur des tests de reproduction des problèmes de précipitation rencontrés durant ce travail, en prenant des lixiviats réels préparés à partir d'autres types de ressources secondaires, comme des PCBs. Une différence de comportement pourrait apporter des informations intéressantes sur les causes et la nature du phénomène rencontré. Une analyse de la teneur en glycine dans le raffinat pourrait également déterminer quelle fraction de la glycine peut être réutilisée dans la boucle de lixiviation après l'extraction par solvant.

Annexes

Bilans métallurgiques

INPUT												OUTPUT																
Solution initiale				Solide				NaOH				Lavage				Résidus grossier				Résidus fin								
V [ml]	M [g]	MV [g/ml]		Masse humide [g]	Masse sèche [g]	Humidité [%]		V [ml]	M [g]	MV [g/ml]		V [ml]	M [g]	MV [g/ml]		Masse humide [g]	Masse sèche [g]	Humidité [%]		V [ml]	M [g]	MV [g/ml]		V [ml]	M [g]	MV [g/ml]		
2932	2948.1	1.01	-	2932	2948.1	1.01	-	2470	2420.6	0.98	-	2470	2420.6	0.98	-	2470	2420.6	10.57%	-	10.68	6.68	37.45%	-	10.68	6.68	37.45%	-	
0	0	0	0	7.61	7.61	100%	0	0	0	0	0	0.03	0.01	0.03	0.01	6.92	88.3%	5.65%	0.38	4.8%	7.83	97.2%	6.83%	7.03%	61.66%	65.80%	0.00%	0.00%
0	0	0	0	3.20%	2.42%	75%	0	0	0	0	0	0.07	0.17	2.8%	0.92%	2.05	33.3%	4.65%	0.31	5.1%	6.15	93.7%	61.66%	65.80%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
0	0	0	0	0.14%	0.32	100%	0	0	0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.13%	0.29	77.7%	1.27%	0.08	22.3%	0.38	85.1%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
0	0	0	0	1.07%	2.55	100%	0	0	0	0	0	0.00	0.00	0.00	1.09%	2.42	94.8%	1.99%	0.13	5.2%	2.55	100.2%	10.33%	19.60%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
0	0	0	0	0.04%	0.08	100%	0	0	0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.02%	0.04	26.3%	1.52%	0.10	63.4%	0.16	52.7%	10.33%	19.60%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
0	0	0	0	0.10%	0.23	100%	0	0	0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.08%	0.18	73.2%	0.42%	0.03	11.2%	0.25	92.3%	15.60%	16.91%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
				S/(S+L)		7.5%																						

ECHANTILLONS INTERMÉDIAIRES											
JNG - 2403 - 001				JNG - 2403 - 002				JNG - 2403 - 003			
V [ml]	M [g]	MV [g/ml]		V [ml]	M [g]	MV [g/ml]		V [ml]	M [g]	MV [g/ml]	
20	-	-	-	25	-	-	-	22	-	-	-

Elem	[g/l]	[g]	[%]
Al	0.04	0.00	0.0%
Cu	0.27	0.01	0.1%
Fe	0.00	0.00	0.0%
Mg	0.00	0.00	0.0%
Pb	0.00	0.00	0.0%
Zn	0.01	0.00	0.1%

Figure 6.1 – Bilan métallurgique relatif au test 1.1 (Cas de base)

INPUT										OUTPUT																					
Solution initiale					Solide					Lavage					Résidus grossier					Résidus fin											
V [ml]:		Masse humide [g]:		Masse sèche [g]:		Humidité [%]:		V [ml]:		MS [g]:		MV [g/ml]:		V [ml]:		Masse sèche [g]:		Masse humide [g]:		Humidité [%]:		V [ml]:		Masse sèche [g]:		Masse humide [g]:		Humidité [%]:			
Elem:	[g/l]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[g/l]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[g]	[%]	[g]	[g]	[g]	[g]	[%]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[%]	[g]	[g]	
Al	0	0,00	0,00%	3,20%	100,00%	7,50	100,00%	0,00	0,00	0,00%	0,00	0,00%	0,00	0,00	0,00%	0,00	0,00%	0,00	0,00	0,00%	0,00	0,00%	0,00	0,00%	0,00	0,00%	0,00	0,00%	0,00	0,00%	
Cu	0	0,00	0,00%	2,42%	100,00%	5,68	100,00%	0,00	0,00	0,00%	0,00	0,00%	0,00	0,00	0,00%	0,00	0,00%	0,00	0,00	0,00%	0,00	0,00%	0,00	0,00%	0,00	0,00%	0,00	0,00%	0,00	0,00%	
Fe	0	0,00	0,00%	0,14%	100,00%	0,32	100,00%	0,00	0,00	0,00%	0,00	0,00%	0,00	0,00	0,00%	0,00	0,00%	0,00	0,00	0,00%	0,00	0,00%	0,00	0,00%	0,00	0,00%	0,00	0,00%	0,00	0,00%	
Pb	0	0,00	0,00%	0,04%	100,00%	0,08	100,00%	0,00	0,00	0,00%	0,00	0,00%	0,00	0,00	0,00%	0,00	0,00%	0,00	0,00	0,00%	0,00	0,00%	0,00	0,00%	0,00	0,00%	0,00	0,00%	0,00	0,00%	
Zn	0	0,00	0,00%	0,10%	100,00%	0,23	100,00%	0,00	0,00	0,00%	0,00	0,00%	0,00	0,00	0,00%	0,00	0,00%	0,00	0,00	0,00%	0,00	0,00%	0,00	0,00%	0,00	0,00%	0,00	0,00%	0,00	0,00%	
						S/(S+L)				7,4%																					
TOTAL		270		280,8		1,04																									
V [ml]:		2620		234,31				2000		1960		0,98		2690		1960		197,62		50,46%		26,67		26,67							
M [g]:		2648,81		234,31				2657,7		0,98		0,98		2657,7		1960		197,62		50,46%		26,67		26,67							
MV [g/ml]:		1						0,988		0,98		0,98		0,988		0,98		9,84%		50,46%		50,46%		50,46%							
Elem:		[g]		[%]		[g]		[g]		[%]		[g]		[g]		[g]		[g]		[g]		[g]		[g]		[g]		[g]		[g]	
Al		0,17		0,45		6,6%		0,01		0,02		0,32%		2,61%		5,17		76,09%		4,30%		1,15		16,88%		6,79		7,03%		6,37%	
Cu		1,70		4,58		82,7%		0,08		0,17		3,04%		0,18%		0,35		6,33%		1,43%		0,38		6,87%		5,53		86,81%		84,64%	
Fe		0,00		0,00		0,0%		0,00		0,00		0,00%		0,08%		0,15		54,40%		0,48%		0,13		45,58%		0,28		0,02%		0,02%	
Pb		0,01		0,03		21,4%		0,00		0,00		0,00%		0,01%		0,02		16,75%		0,29%		0,08		61,32%		0,13		21,93%		33,12%	
Zn		0,02		0,06		29,0%		0,00		0,00		0,00%		0,05%		0,10		51,32%		0,14%		0,04		18,95%		0,20		29,73%		26,56%	

ÉCHANTILLONS INTERMÉDIAIRES																								
JNG - 2403 - 001			JNG - 2403 - 002			JNG - 2403 - 003			JNG - 2403 - 004			JNG - 2403 - 005												
V [ml]:		M [g]:		MV [g/ml]:		V [ml]:		M [g]:		MV [g/ml]:		V [ml]:		M [g]:		MV [g/ml]:		V [ml]:		M [g]:		MV [g/ml]:		
Elem:	[g/l]	[g]	[%]	[g/l]	[g]	[%]	[g/l]	[g]	[%]	[g/l]	[g]	[%]	[g/l]	[g]	[%]	[g/l]	[g]	[%]	[g/l]	[g]	[%]	[g/l]	[g]	[%]
Al	0,01	0,00	0,0%	0,02	0,00	0,0%	0,03	0,00	0,0%	0,06	0,00	0,0%	0,06	0,00	0,0%	0,06	0,00	0,0%	0,06	0,00	0,0%	0,16	0,00	0,1%
Cu	0,13	0,00	0,0%	0,18	0,00	0,1%	0,26	0,01	0,1%	0,42	0,01	0,2%	0,42	0,01	0,2%	0,42	0,01	0,2%	0,42	0,01	0,2%	1,66	0,04	0,7%
Fe	0,00	0,00	0,0%	0,00	0,00	0,0%	0,00	0,00	0,0%	0,00	0,00	0,0%	0,00	0,00	0,0%	0,00	0,00	0,0%	0,00	0,00	0,0%	0,00	0,00	0,0%
Pb	0,00	0,00	0,0%	0,01	0,00	0,1%	0,01	0,00	0,1%	0,01	0,00	0,1%	0,01	0,00	0,1%	0,01	0,00	0,1%	0,01	0,00	0,1%	0,01	0,00	0,2%
Zn	0,01	0,00	0,1%	0,01	0,00	0,1%	0,01	0,00	0,1%	0,01	0,00	0,1%	0,01	0,00	0,1%	0,01	0,00	0,1%	0,01	0,00	0,1%	0,02	0,00	0,2%

Figure 6.2 – Bilan métallurgique relatif au test 1.2 (Variation de Gly/Cu)

INPUT												
Solution initiale				Solide				NaOH 1M				
Volume [ml]:		Masse hum. [g]:		Masse sèche [g]:		Volume [ml]:		Masse sèche [g]:		TOTAL		
M [g]:		2214,2		189,43		MS [g]:		125		TOTAL		
MV [g/ml]:		Humidité [%]:		Humidité [%]:		MV [g/ml]:		Humidité [%]:		TOTAL		
Al	0	0,00%	3,20%	6,06	100,00%	0	0	0,00%	6,06			
Cu	0	0,00%	2,42%	4,59	100,00%	0	0	0,00%	4,59			
Fe	0	0,00%	0,14%	0,26	100,00%	0	0	0,00%	0,26			
Pb	0	0,00%	0,04%	0,07	100,00%	0	0	0,00%	0,07			
Zn	0	0,00%	0,10%	0,18	100,00%	0	0	0,00%	0,18			
											S/(S+L)	7,5%

OUTPUT															
Digestat (=PLS)				Lavages				Résidus grossier				Résidus fin			
Volume [ml]:		2130		Volume [ml]:		1870		Masse hum. [g]:		259,13		Masse hum. [g]:		9,93	
M [g]:		2106,1		M [g]:		1855,1		Masse sèche [g]:		179,84		Masse sèche [g]:		4,00	
MV [g/ml]:		0,9897		MV [g/ml]:		0,9920		Humidité [%]:		30,60%		Humidité [%]:		59,72%	
[g/l]	[g]	[%]	[g]	[g/l]	[g]	[%]	[g]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[g]	[%]	[g]
0,06	0,12	1,95%	0,01	0,01	0,24%	3,21%	5,77	94,34%	0,21	3,42%	6,11				
1,01	2,15	61,00%	0,07	0,12	3,45%	0,64%	1,14	32,45%	2,04%	2,32%	3,52				
0,00	0,00	0,00%	0,00	0,00	0,00%	0,13%	0,22	84,75%	1,01%	0,04	15,25%				
0,01	0,01	16,16%	0,00	0,00	0,00%	0,02%	0,04	56,16%	0,45%	0,27	0,07				
0,02	0,04	16,42%	0,00	0,00	0,00%	0,10%	0,17	78,80%	0,24%	0,01	4,44%				
pH											10,0%				

ÉCHANTILLONS INTERMÉDIAIRES											
JNG 1505 001				JNG 1605 002				JNG 1605 003			
V [ml]:		22		V [ml]:		16		V [ml]:		19	
M [g]:		-		M [g]:		-		M [g]:		-	
MV [g/ml]:		-		MV [g/ml]:		-		MV [g/ml]:		-	
[g/l]	[g]	[%]	[g]	[g/l]	[g]	[%]	[g]	[g/l]	[g]	[g]	[%]
Al	0,02	0,00	0,0%	0,03	0,00	0,0%	0,06	0,00	0,00	0,00	0,0%
Cu	0,23	0,01	0,1%	0,30	0,00	0,1%	0,94	0,02	0,5%		
Fe	0,00	0,00	0,0%	0,00	0,00	0,0%	0,00	0,00	0,0%		
Pb	0,00	0,00	0,1%	0,00	0,00	0,1%	0,00	0,00	0,1%		
Zn	0,01	0,00	0,1%	0,01	0,00	0,1%	0,02	0,00	0,1%		

Précision		Rdmt Extraction	
[%]		[%]	
99,19%		2,23%	2,25%
130,26%		65,24%	50,08%
97,07%		0,00%	0,00%
102,05%		16,47%	16,14%
83,73%		16,76%	20,02%

Figure 6.3 – Bilan métallurgique relatif au test 2.0 (Variation de Gly/Cu)

INPUT									
Solution initiale			Solide			NaOH 1M			
Volume [ml]:	2038	Masse hum. [g]:	-	184,93	Volume [ml]:	305	317	TOTAL	
M [g]:	0,9916	Masse sèche [g]:	-	184,93	M [g]:	0,000%	0,000%	1,04	
MV [g/ml]:	0,9916	Humidité [%]:	-	100,00%	MV [g/ml]:	0,000%	0,000%	1,04	
Elem: [g/l]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[g]	[g]
Al	0	0,00%	3,20%	5,92	100,00%	0	0	0,00%	5,92
Cu	0	0,00%	2,42%	4,48	100,00%	0	0	0,00%	4,48
Fe	0	0,00%	0,14%	0,25	100,00%	0	0	0,00%	0,25
Mg	0	0,00%	1,07%	1,99	100,00%	0	0	0,00%	1,99
Pb	0	0,00%	0,04%	0,07	100,00%	0	0	0,00%	0,07
Zn	0	0,00%	0,10%	0,18	100,00%	0	0	0,00%	0,18
pH			S/(S+L)						7,3%

OUTPUT												
Digestat (=PLS)		Lavages		Résidus grossier			Résidus fin			TOTAL		
Volume [ml]:	2030	Volume [ml]:	2140	Masse hum. [g]:	226,27	Masse hum. [g]:	14,16					
M [g]:	2013	M [g]:	2105	Masse sèche [g]:	173,36	Masse sèche [g]:	6,27					
MV [g/ml]:	0,9916	MV [g/ml]:	0,9835	Humidité [%]:	23,38%	Humidité [%]:	55,72%					
Elem: [g/l]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[g]	[g]	
Al	0,09	0,19	2,99%	0,01	0,02	0,27%	3,36%	5,82	93,19%	3,47%	0,22	3,48%
Cu	1,81	3,67	81,25%	0,08	0,18	3,98%	0,30%	0,51	11,34%	1,49%	0,09	2,07%
Fe	0,00	0,00	0,00%	0,00	0,00	0,00%	0,12%	0,20	81,36%	0,74%	0,05	18,64%
Mg	0,00	0,01	0,38%	0,00	0,00	0,00%	1,18%	2,04	95,68%	1,33%	0,08	3,91%
Pb	0,01	0,03	26,00%	0,00	0,00	0,00%	0,02%	0,03	34,48%	0,62%	0,04	38,55%
Zn	0,02	0,04	19,72%	0,00	0,00	0,00%	0,09%	0,16	75,21%	0,15%	0,01	4,34%
pH			10									

ÉCHANTILLONS INTERMÉDIAIRES										
JNG 2105 001		JNG 2105 002		JNG 2105 003		JNG 2105 004		JNG 2105 005		
V [ml]:	24,5	V [ml]:	23,5	V [ml]:	18,5	V [ml]:	21,5	V [ml]:	20,5	
M [g]:	-	M [g]:	-	M [g]:	-	M [g]:	-	M [g]:	-	
MV [g/ml]:	-	MV [g/ml]:	-	MV [g/ml]:	-	MV [g/ml]:	-	MV [g/ml]:	-	
Elem: [g/l]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]
Al	0,01	0,00	0,0%	0,02	0,00	0,0%	0,03	0,00	0,0%	0,0%
Cu	0,15	0,00	0,1%	0,21	0,00	0,1%	0,28	0,01	0,1%	0,2%
Fe	0,00	0,00	0,0%	0,00	0,00	0,0%	0,00	0,00	0,0%	0,0%
Mg	0,01	0,00	0,0%	0,01	0,00	0,0%	0,01	0,00	0,0%	0,0%
Pb	0,01	0,00	0,1%	0,01	0,00	0,2%	0,01	0,00	0,3%	0,01
Zn	0,01	0,00	0,1%	0,01	0,00	0,1%	0,01	0,00	0,2%	0,02

Précision		Rdmt Extraction	
%		%	
94,75%		3,33%	3,51%
99,24%		86,59%	87,25%
101,03%		0,00%	0,00%
93,10%		0,41%	0,44%
64,71%		26,97%	41,68%
83,39%		20,45%	24,52%

Figure 6.4 – Bilan métallurgique relatif au test 2.1 (Variation de Gly/Cu)

INPUT										OUTPUT														
Solution initiale					Solide					Lavages					Résidus grossier					Résidus fin				
Volume [ml]:		2077		Masse hum. [g]:		-		Volume [ml]:		2350		Masse hum. [g]:		219,67		Masse hum. [g]:		14,89						
M [g]:		2030		Masse sèche [g]:		179,06		M [g]:		2310		Masse sèche [g]:		169,24		Masse sèche [g]:		3,67						
MV [g/ml]:		-		Humidité [%]:		-		MV [g/ml]:		0,9832		Humidité [%]:		22,96%		Humidité [%]:		75,35%						
Elem:	[g/l]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g/l]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	Elem:				
Al	0	0	0,00%	3,20%	5,73	100,00%	0	0	0,00%	0	0	0,00%	2,85%	4,83	93,17%	4,18%	0,15	2,96%	5,19	Al				
Cu	0	0	0,00%	2,42%	4,34	100,00%	0	0	0,00%	0,07	0,17	3,56%	0,12%	0,20	4,23%	0,43%	0,02	0,33%	4,82	Cu				
Fe	0	0	0,00%	0,14%	0,24	100,00%	0	0	0,00%	0,00	0,00	0,00%	0,10%	0,17	85,70%	0,78%	0,03	14,30%	0,20	Fe				
Mg	0	0	0,00%	1,07%	1,92	100,00%	0	0	0,00%	0,00	0,00	0,00%	0,93%	1,57	96,05%	1,31%	0,05	2,94%	1,63	Mg				
Pb	0	0	0,00%	0,04%	0,06	100,00%	0	0	0,00%	0,00	0,00	0,00%	0,02%	0,03	54,97%	0,12%	0,00	7,43%	0,06	Pb				
Zn	0	0	0,00%	0,10%	0,17	100,00%	0	0	0,00%	0,00	0,00	0,00%	0,07%	0,13	75,16%	0,18%	0,01	3,94%	0,17	Zn				
					S/(S+L)																			
					7,63%																			

ÉCHANTILLONS INTERMÉDIAIRES									
JNG 2605 001		JNG 2605 002		JNG 2605 003		JNG 2605 004		JNG 2605 005	
V [ml]:		22,2		0,0%		22,5		20	
M [g]:		-		M [g]:		-		-	
MV [g/ml]:		-		MV [g/ml]:		-		-	
Elem	[g/l]	[g]	[%]	[g/l]	[g]	[%]	[g]	[g]	[%]
Al	0,01	0,00	0,0%	0,02	0,00	0,0%	0,03	0,00	0,0%
Cu	0,41	0,01	0,2%	0,74	0,02	0,3%	1,26	0,03	0,6%
Fe	0,00	0,00	0,0%	0,00	0,00	0,0%	0,00	0,00	0,0%
Mg	0,01	0,00	0,0%	0,01	0,00	0,0%	0,01	0,00	0,0%
Pb	0,00	0,00	0,1%	0,00	0,00	0,1%	0,01	0,00	0,2%
Zn	0,01	0,00	0,2%	0,01	0,00	0,2%	0,02	0,00	0,2%
V [ml]:		20		V [ml]:		20		V [ml]:	
M [g]:		-		M [g]:		-		M [g]:	
MV [g/ml]:		-		MV [g/ml]:		-		MV [g/ml]:	

Précision	
%	Elem:
110,51%	Al
90,03%	Cu
121,59%	Fe
117,85%	Mg
107,29%	Pb
104,20%	Zn

Rdmt Extraction	
%	Elem:
3,87%	Al
95,44%	Cu
0,00%	Fe
1,00%	Mg
37,60%	Pb
20,90%	Zn

Figure 6.5 – Bilan métallurgique relatif au test 2.2 (Ajout de NH₃)

INPUT										OUTPUT														
Solution initiale					Solide					Lavages					Résidus grossier					Résidus fin				
Volume [ml]:		1900		Masse hum. [g]:		-		Volume [ml]:		1975,5		Masse hum. [g]:		215,1		Masse hum. [g]:		10,24						
M [g]:		1913,3		Masse sèche [g]:		177,22		MS [g]:		1951,3		Masse sèche [g]:		167,75		Masse sèche [g]:		3,84						
MV [g/ml]:		1		Humidité [%]:		-		MV [g/ml]:		0,989		Humidité [%]:		22,01%		Humidité [%]:		62,50%						
Elem:	[g/l]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g/l]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]				
Al	0	0	0,00%	3,20%	5,67	100,00%	0	0	0,00%	0	0	0,00%	5,16%	0,20	3,53%	5,61	5,16%	0,20	3,53%	5,61				
Cu	0	0	0,00%	2,42%	4,29	100,00%	0	0	0,00%	0,10	0,19	3,83%	0,16%	0,27	5,43%	0,04	1,02%	0,04	0,79%	4,94				
Fe	0	0	0,00%	0,14%	0,24	100,00%	0	0	0,00%	0,00	0,00	0,00%	0,12%	0,20	86,05%	0,03	0,85%	0,03	13,95%	0,23				
Mg	0	0	0,00%	1,07%	1,90	100,00%	0	0	0,00%	0,00	0,00	0,00%	1,08%	1,81	96,43%	0,06	1,54%	0,06	3,15%	1,88				
Pb	0	0	0,00%	0,04%	0,06	100,00%	0	0	0,00%	0,00	0,00	0,00%	0,00%	0,00	0,00%	0,01	0,20%	0,01	30,71%	0,03				
Zn	0	0	0,00%	0,10%	0,17	100,00%	0	0	0,00%	0,00	0,00	0,00%	0,05%	0,08	64,94%	0,01	0,27%	0,01	8,03%	0,13				
S/(S+L)										10														
pH										10														
Précision										Précision														
%										%														
101,10%										101,10%														
86,87%										86,87%														
103,00%										103,00%														
101,37%										101,37%														
251,65%										251,65%														
133,76%										133,76%														
Rdmt Extraction										Rdmt Extraction														
%										%														
2,57%										2,57%														
93,78%										93,78%														
0,00%										0,00%														
0,42%										0,42%														
69,29%										69,29%														
27,03%										27,03%														
20,21%										20,21%														

ÉCHANTILLONS INTERMÉDIAIRES												
JNG 0306 001			JNG 0306 002			JNG 0306 003			JNG 0306 004			
V [ml]:		23,5		12		18,5		18		18		
M [g]:		-		-		-		-		-		
MV [g/ml]:		-		-		-		-		-		
Elem:	[g/l]	[g]	[%]	[g/l]	[g]	[%]	[g/l]	[g]	[%]	[g/l]	[g]	[%]
Al	0,01	0,00	0,0%	0,03	0,00	0,0%	0,05	0,00	0,0%	0,07	0,00	0,0%
Cu	0,24	0,01	0,1%	0,66	0,01	0,2%	1,11	0,02	0,4%	2,13	0,04	0,8%
Fe	0,00	0,00	0,0%	0,00	0,00	0,0%	0,00	0,00	0,0%	0,00	0,00	0,0%
Mg	0,01	0,00	0,0%	0,01	0,00	0,0%	0,01	0,00	0,0%	0,01	0,00	0,0%
Pb	0,00	0,00	0,0%	0,01	0,00	0,2%	0,01	0,00	0,4%	0,01	0,00	0,6%
Zn	0,01	0,00	0,2%	0,02	0,00	0,1%	0,02	0,00	0,3%	0,02	0,00	0,3%

Figure 6.6 – Bilan métallurgique relatif au test 2.3 (Ajout de NH₃)

INPUT										OUTPUT														
Solution initiale					Solide					Lavages					Résidu grossier					Résidu fin				
Volume [ml]:		Masse hum. [g]:		Masse sèche [g]:		Humidité [%]:		Volume [ml]:		Masse hum. [g]:		Masse sèche [g]:		Humidité [%]:		Masse hum. [g]:		Masse sèche [g]:		Humidité [%]:		TOTAL		
M [g]:	MV [g/ml]:	M [g]:	MV [g/ml]:	M [g]:	MV [g/ml]:	M [g]:	MV [g/ml]:	M [g]:	MV [g/ml]:	M [g]:	MV [g/ml]:	M [g]:	MV [g/ml]:	M [g]:	MV [g/ml]:	M [g]:	MV [g/ml]:	M [g]:	MV [g/ml]:	M [g]:	MV [g/ml]:	M [g]:	MV [g/ml]:	
1471.9	1	1450	1	291.79	-	9.34	100.00%	0	0	2510	353.59	2471.4	275.65	22.04%	22.04%	18.05	353.59	275.65	22.04%	48.37%	9.32	48.37%		
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0.00%	0	0	0.00%	0.00%	0.14	0.03	0.29%	0.29%	0.01	0.03	0.29%		
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.00	0.00%	0	0	0.00%	0.00%	3.23	0.85	12.83%	0.41%	1.13	17.10%	1.84%		
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.00	0.00%	0	0	0.00%	0.00%	0.00	0.00	0.00%	0.12%	0.33	78.02%	1.00%		
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.00	0.00%	0	0	0.00%	0.00%	0.00	0.00	0.00%	1.12%	3.09	94.40%	1.90%		
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.02	0.00%	0	0	0.00%	0.00%	0.02	0.02	59.13%	0.00	0.00	0.00%	0.15%		
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.05	0.00%	0	0	0.00%	0.08%	0.05	0.07	22.09%	0.00	0.00	0.00%	0.21%		
pH										10														

Echantillons intermédiaires									
JNG 1806 001		JNG 1806 002		JNG 1806 003		JNG 1806 004		JNG 1806 005	
V [ml]:	M [g]:	V [ml]:	M [g]:	V [ml]:	M [g]:	V [ml]:	M [g]:	V [ml]:	M [g]:
11.5	-	17	-	14.5	-	15	-	16.5	-
0.01	0.00	0.02	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00
0.35	0.00	0.50	0.01	0.81	0.01	0.81	0.01	1.37	0.02
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
0.03	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.04	0.00

Elém:	[g/l]	[g]	[%]												
Al	0.01	0.00	0.0%	0.02	0.00	0.0%	0.03	0.00	0.0%	0.03	0.00	0.0%	0.05	0.00	0.0%
Cu	0.35	0.00	0.1%	0.50	0.01	0.1%	0.81	0.01	0.2%	0.81	0.01	0.2%	1.37	0.02	0.3%
Fe	0.00	0.00	0.0%	0.00	0.00	0.0%	0.00	0.00	0.0%	0.00	0.00	0.0%	0.00	0.00	0.0%
Mg	0.01	0.00	0.0%	0.01	0.00	0.0%	0.01	0.00	0.0%	0.01	0.00	0.0%	0.01	0.00	0.0%
Pb	0.01	0.00	0.3%	0.01	0.00	0.6%	0.01	0.00	0.5%	0.01	0.00	0.6%	0.02	0.00	0.6%
Zn	0.03	0.00	0.1%	0.03	0.00	0.2%	0.03	0.00	0.2%	0.03	0.00	0.2%	0.04	0.00	0.2%

NaOH 1M		TOTAL	
Volume [ml]:	MS [g]:	Volume [ml]:	MS [g]:
222.9	231.82	222.9	231.82
0	1.04	0	1.04

S/(S+L)	
14.62%	14.62%
14.62%	14.62%

Figure 6.7 – Bilan métallurgique relatif au test 2.4 (Variation du pourcentage de solides)

INPUT												OUTPUT															
Solution initiale				Solide				NaOH 1M				Digestat (=PLS)				Lavages				Résidus grossier				Résidus fin			
Volume [ml]:		Masse hum. [g]:		Masse sèche [g]:		Humidité [%]:		Volume [ml]:		Masse hum. [g]:		Masse sèche [g]:		Humidité [%]:		Volume [ml]:		Masse hum. [g]:		Masse sèche [g]:		Humidité [%]:					
M [g]:		1757		-		154,36		-		2090		197,73		8,7		2055,2		145,99		4,59		47,24%					
MV [g/ml]:		1		-		-		0,997		-		-		-		0,983		-		-		-					
Elem:	[g/l]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g/l]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g/l]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]			
Al	0	0	0,00%	3,20%	4,94	100,00%	0	0	0,00%	0	0	0,00%	0,19	0,29	5,77%	0,01	0,01	0,29%	3,09%	4,51	89,49%	4,76%	0,22	4,33%	5,04		
Cu	0	0	0,00%	2,42%	3,74	100,00%	0	0	0,00%	0,05	0,10	3,25%	0,35%	0,51	15,91%	0,35%	0,51	15,91%	0,35%	0,51	15,91%	1,97%	0,09	2,82%	3,21		
Fe	0	0	0,00%	0,14%	0,21	100,00%	0	0	0,00%	0,00	0,00	0,00%	0,12%	0,18	81,61%	0,00	0,00	0,00%	0,12%	0,18	81,61%	0,86%	0,04	18,39%	0,21		
Mg	0	0	0,00%	1,07%	1,66	100,00%	0	0	0,00%	0,00	0,00	0,00%	1,12%	1,64	95,93%	0,00	0,00	0,00%	1,12%	1,64	95,93%	1,51%	0,07	4,07%	1,70		
Pb	0	0	0,00%	0,04%	0,05	100,00%	0	0	0,00%	0,00	0,00	0,00%	0,00%	0,00	0,00%	0,00	0,00	0,00%	0,00%	0,00	0,00%	0,18%	0,01	30,60%	0,03		
Zn	0	0	0,00%	0,10%	0,15	100,00%	0	0	0,00%	0,00	0,00	0,00%	0,07%	0,10	72,75%	0,00	0,00	0,00%	0,07%	0,10	72,75%	0,25%	0,01	8,17%	0,14		
S/(S+L)												10															
pH												10															
Précision												%															
												97,99%															
												116,44%															
												97,77%															
												97,33%															
												203,05%															
												107,11%															
Rdmt Extraction												%															
												6,18%															
												81,28%															
												0,00%															
												0,00%															
												69,40%															
												34,18%															
												17,82%															

ÉCHANTILLONS INTERMÉDIAIRES															
JNG 2406 001				JNG 2406 002				JNG 2406 003				JNG 2406 004			
V [ml]:		21,5		19		18		19		18		18		16,5	
M [g]:		-		-		-		-		-		-		-	
MV [g/ml]:		-		-		-		-		-		-		-	
Elem:	[g/l]	[g]	[%]	[g/l]	[g]	[%]	[g/l]	[g]	[%]	[g/l]	[g]	[%]	[g/l]	[g]	[%]
Al	0,03	0,00	0,0%	0,04	0,00	0,0%	0,08	0,00	0,0%	0,08	0,00	0,0%	0,19	0,00	0,1%
Cu	0,16	0,00	0,1%	0,18	0,00	0,1%	0,31	0,01	0,2%	0,31	0,01	0,2%	1,54	0,03	0,8%
Fe	0,00	0,00	0,0%	0,00	0,00	0,0%	0,00	0,00	0,0%	0,00	0,00	0,0%	0,00	0,00	0,0%
Mg	0,00	0,00	0,0%	0,00	0,00	0,0%	0,00	0,00	0,0%	0,00	0,00	0,0%	0,00	0,00	0,0%
Pb	0,00	0,00	0,2%	0,00	0,00	0,2%	0,00	0,00	0,3%	0,00	0,00	0,3%	0,01	0,00	0,7%
Zn	0,01	0,00	0,1%	0,01	0,00	0,1%	0,01	0,00	0,1%	0,01	0,00	0,1%	0,02	0,00	0,2%

Figure 6.8 – Bilan métallurgique relatif au test 2.6 (Variation de la température)

INPUT											
Solution initiale			Solide			NaOH 1M			TOTAL		
Volume [ml]:	1722	Masse hum. [g]:	-	Volume [ml]:	165	Volume [ml]:	171,60	Volume [ml]:	165	Masse hum. [g]:	8,28
M [g]:	1733,6	Masse sèche [g]:	153,94	M [g]:	171,60	M [g]:	1,04	M [g]:	171,60	Masse sèche [g]:	4,21
MV [g/ml]:	-	Humidité [%]:	-	MV [g/ml]:	-	MV [g/ml]:	-	MV [g/ml]:	-	Humidité [%]:	49,15%
Elem:	[g/l]	[g]	[%]	[g]	[g]	[g/l]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
Al	0	0	3,20%	4,93	100,00%	0	0	0,00%	4,93		
Cu	0	0	0,00%	2,42%	3,73	100,00%	0	0	0,00%	3,73	
Fe	0	0	0,00%	0,14%	0,21	100,00%	0	0	0,00%	0,21	
Mg	0	0	0,00%	1,07%	1,65	100,00%	0	0	0,00%	1,65	
Pb	0	0	0,00%	0,04%	0,05	100,00%	0	0	0,00%	0,05	
Zn	0	0	0,00%	0,10%	0,15	100,00%	0	0	0,00%	0,15	
				S/(S+L)						7,48%	

OUTPUT											
Digestat (=PLS)			Lavages			Résidus grossier			Résidus fin		
Volume [ml]:	1700	Volume [ml]:	1850	Masse hum. [g]:	187,99	Masse hum. [g]:	187,99	Masse hum. [g]:	8,28	Volume [ml]:	8,28
M [g]:	1695,33	M [g]:	1829,18	Masse sèche [g]:	146,59	Masse sèche [g]:	146,59	Masse sèche [g]:	4,21	M [g]:	4,21
MV [g/ml]:	0,997	MV [g/ml]:	0,989	Humidité [%]:	22,02%	Humidité [%]:	22,02%	Humidité [%]:	49,15%	MV [g/ml]:	49,15%
Elem:	[g/l]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
Al	0,20	0,35	0,01	0,02	0,32%	3,18%	4,66	89,16%	4,65%	0,20	3,74%
Cu	1,05	1,78	0,04	0,08	2,27%	0,90%	1,32	39,55%	2,90%	0,12	3,66%
Fe	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00%	0,13%	0,19	84,66%	0,82%	0,03	15,34%
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00%	1,11%	1,63	96,17%	1,54%	0,06	3,83%
Pb	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00%	0,02%	0,03	61,46%	0,15%	0,01	13,24%
Zn	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00%	0,09%	0,13	80,88%	0,24%	0,01	6,19%
pH											

ÉCHANTILLONS INTERMÉDIAIRES														
JNG 3006 001			JNG 3006 002			JNG 3006 003			JNG 3006 004			JNG 3006 005		
Volume [ml]:	18	Volume [ml]:	20	Volume [ml]:	19,5	Volume [ml]:	13,5	Volume [ml]:	15	Volume [ml]:	15			
M [g]:	-	M [g]:	-	M [g]:	-	M [g]:	-	M [g]:	-	M [g]:	-			
MV [g/ml]:	-	MV [g/ml]:	-	MV [g/ml]:	-	MV [g/ml]:	-	MV [g/ml]:	-	MV [g/ml]:	-			
Elem:	[g/l]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]			
Al	0,02	0,00	0,00%	0,04	0,00	0,00%	0,08	0,00	0,00%	0,12	0,00			
Cu	0,13	0,00	0,1%	0,19	0,00	0,1%	0,31	0,01	0,2%	0,53	0,01			
Fe	0,00	0,00	0,00%	0,00	0,00	0,00%	0,00	0,00	0,00%	0,00	0,00			
Mg	0,00	0,00	0,00%	0,00	0,00	0,00%	0,00	0,00	0,00%	0,00	0,00			
Pb	0,00	0,00	0,00%	0,00	0,00	0,00%	0,00	0,00	0,00%	0,00	0,00			
Zn	0,01	0,00	0,1%	0,01	0,00	0,1%	0,01	0,00	0,1%	0,01	0,00			

Précision			Rdmt Extraction		
	%		%	%	%
	94,23%		7,09%		7,53%
	111,81%		56,79%		50,79%
	92,99%		0,00%		0,00%
	97,77%		0,00%		0,00%
	114,60%		25,30%		22,08%
	92,00%		12,92%		14,05%

Figure 6.9 – Bilan métallurgique relatif au test 2.7 (Variation du pH)

Rendements par test

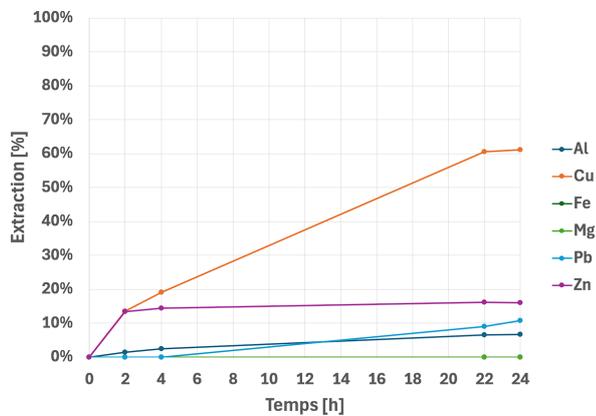


Figure 6.10 – Évolution des rendements d’extraction pour chaque métal lors du test 1.1 (Cas de base)

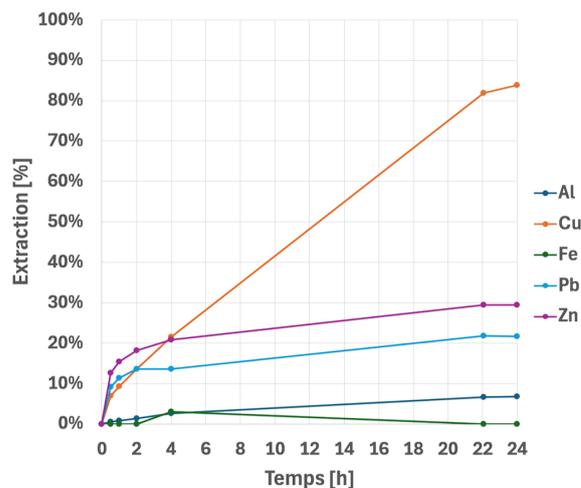


Figure 6.11 – Évolution des rendements d’extraction pour chaque métal lors du test 1.2 (Variation de *Gly/Cu*)

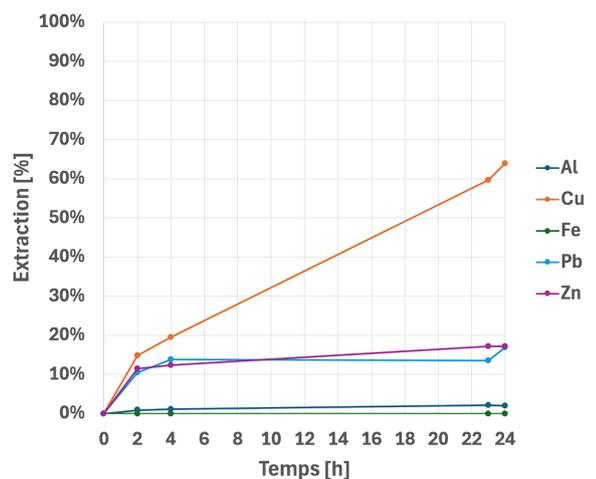


Figure 6.12 – Évolution des rendements d’extraction pour chaque métal lors du test 2.0 (Variation de *Gly/Cu*)

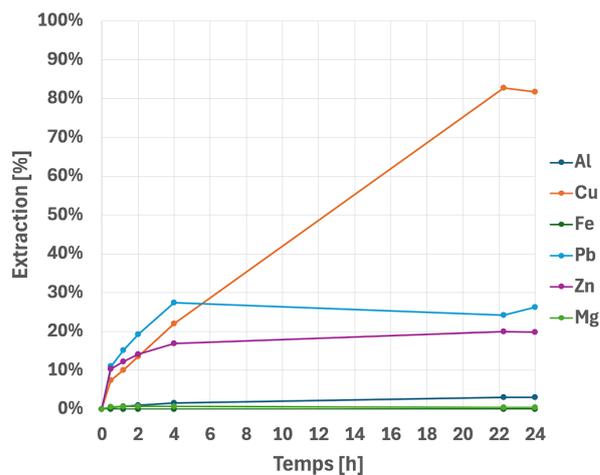


Figure 6.13 – Évolution des rendements d’extraction pour chaque métal lors du test 2.1 (Variation de *Gly/Cu*)

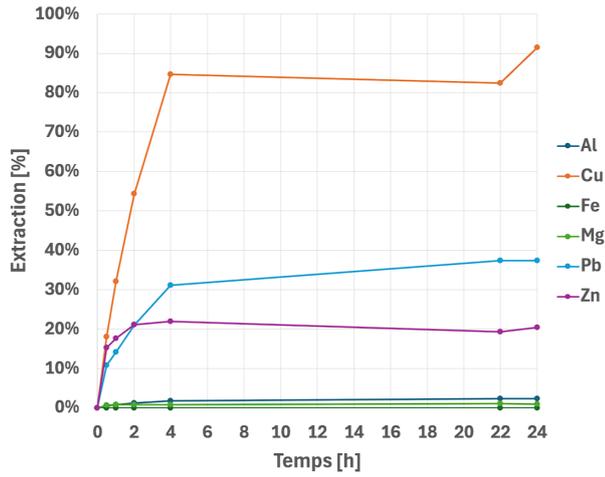


Figure 6.14 – Évolution des rendements d'extraction pour chaque métal lors du test 2.2 (Ajout de NH_3)

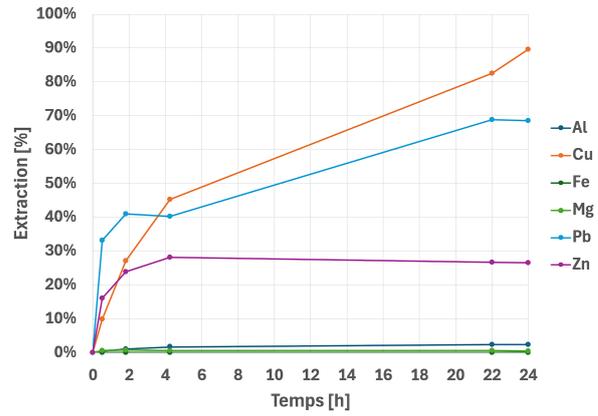


Figure 6.15 – Évolution des rendements d'extraction pour chaque métal lors du test 2.3 (Ajout de NH_3)

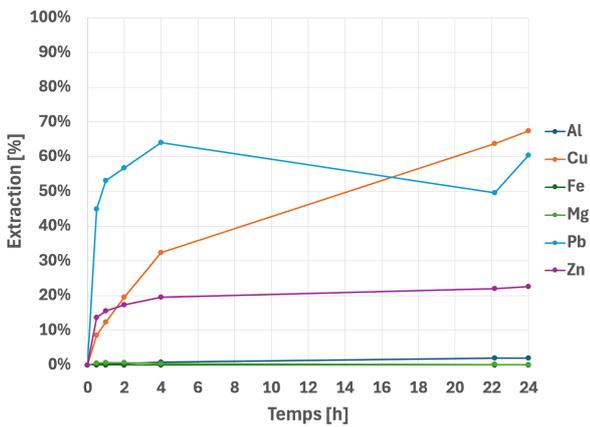


Figure 6.16 – Évolution des rendements d'extraction pour chaque métal lors du test 2.4 (Variation de %Sol.)

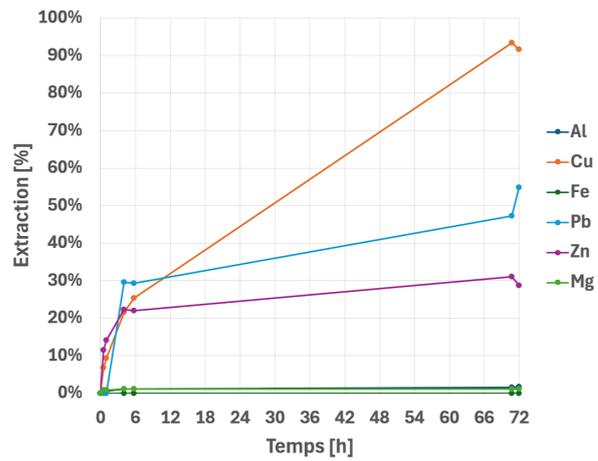


Figure 6.17 – Évolution des rendements d'extraction pour chaque métal lors du test 2.5 (Variation de t_r)

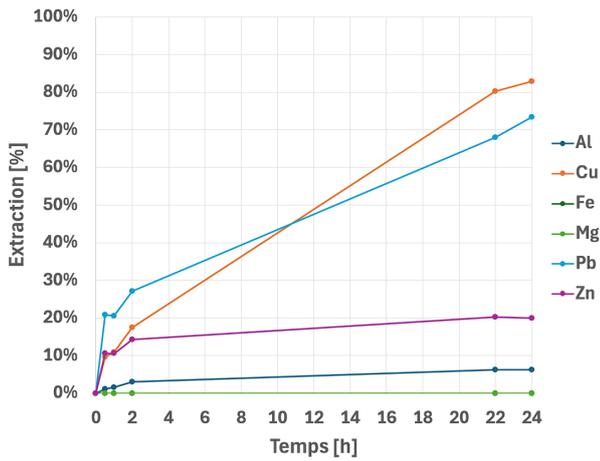


Figure 6.18 – Évolution des rendements d’extraction pour chaque métal lors du test 2.6 (Variation de la température)

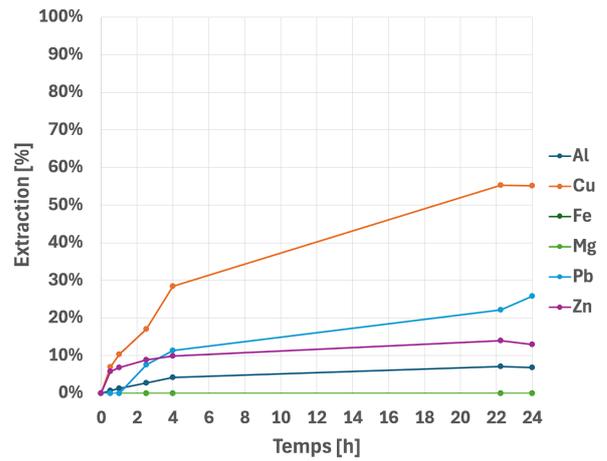


Figure 6.19 – Évolution des rendements d’extraction pour chaque métal lors du test 2.7 (Variation du pH)

Évolution du pH, potentiel oxydo-réducteur, et de l’oxygène dissous

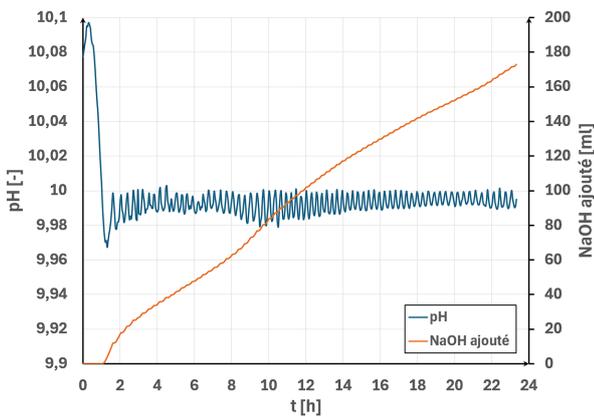


Figure 6.20 – Évolution du pH et du volume de base ajouté lors du test 1.1 (Cas de base)

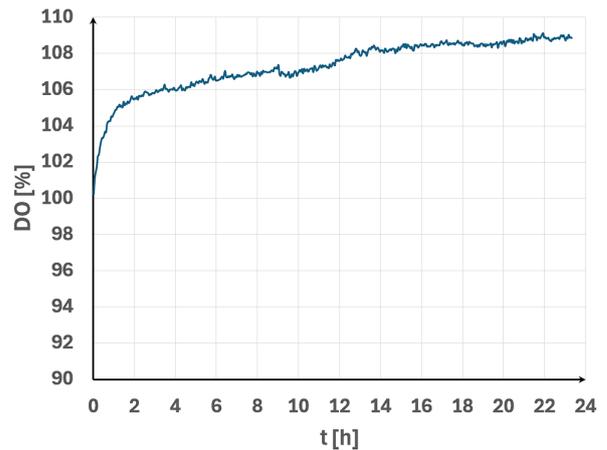


Figure 6.21 – Évolution du niveau relatif d’oxygène dissous lors du test 1.1 (Cas de base)

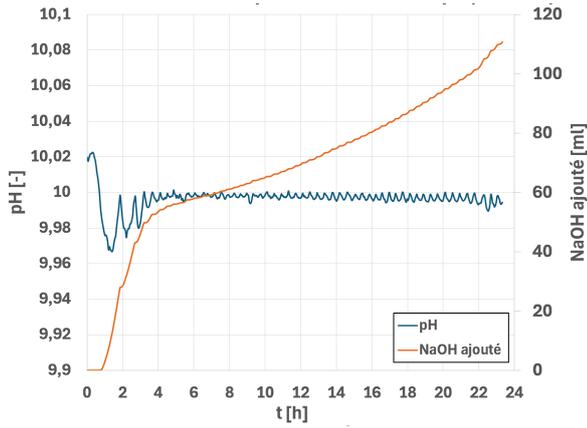


Figure 6.22 – Évolution du pH et du volume de base ajouté lors du test 1.2 (Variation de Gly/Cu)

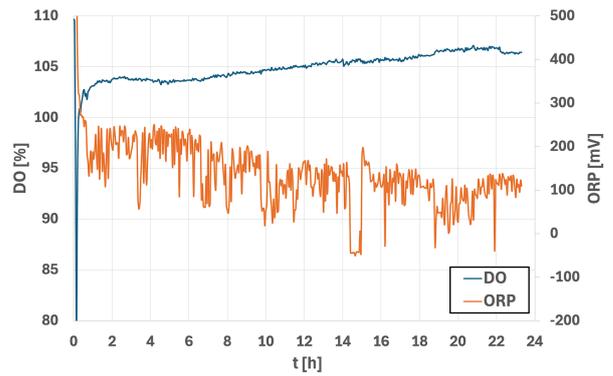


Figure 6.23 – Évolution du potentiel oxydo-réducteur et du niveau relatif d'oxygène dissous lors du test 1.2 (Variation de Gly/Cu)

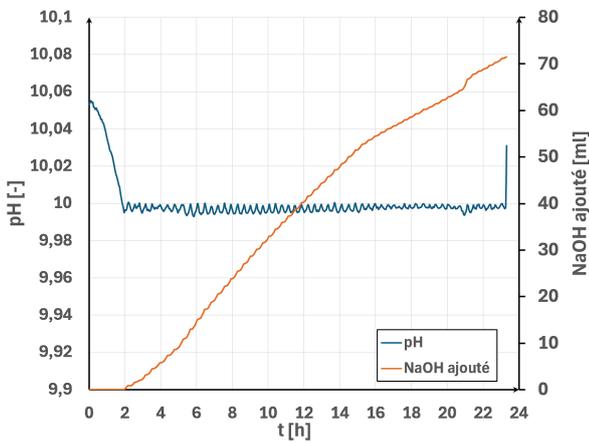


Figure 6.24 – Évolution du pH et du volume de base ajouté lors du test 2.0 (Variation de Gly/Cu)

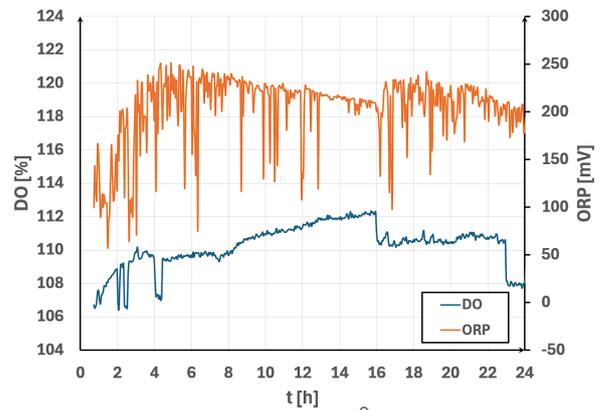


Figure 6.25 – Évolution du potentiel oxydo-réducteur et du niveau relatif d'oxygène dissous lors du test 2.0 (Variation de Gly/Cu)

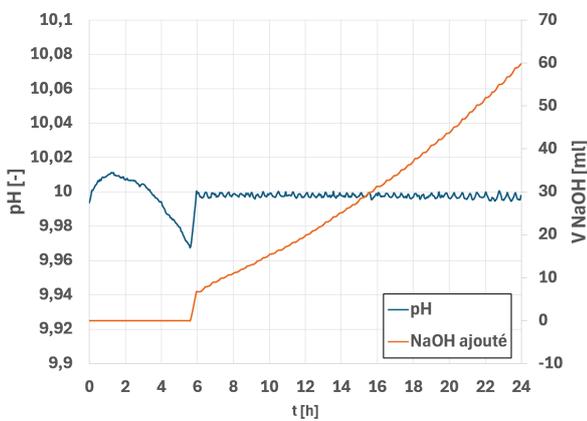


Figure 6.26 – Évolution du pH et du volume de base ajouté lors du test 2.1 (Variation de Gly/Cu)

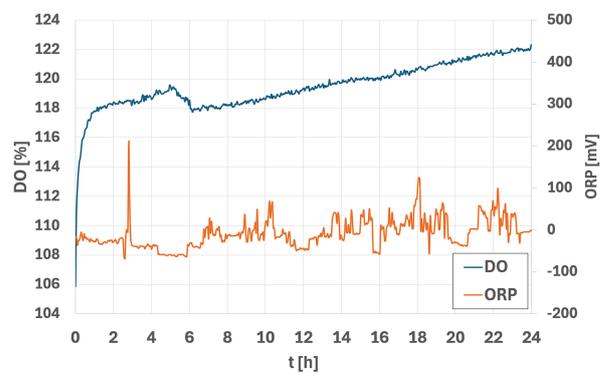


Figure 6.27 – Évolution du potentiel oxydo-réducteur et du niveau relatif d'oxygène dissous lors du test 2.1 (Variation de Gly/Cu)

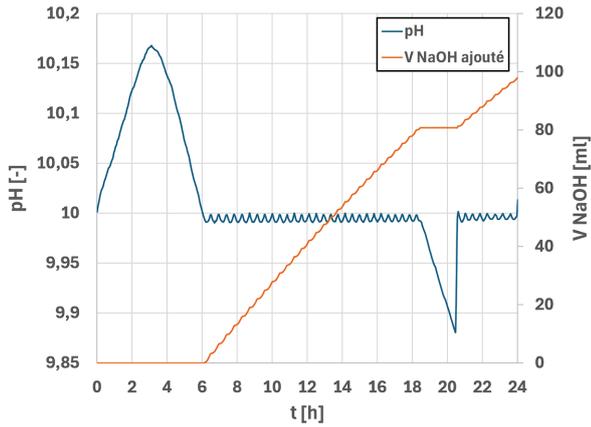


Figure 6.28 – Évolution du pH et du volume de base ajouté lors du test 2.2 (Variation de NH_3/Cu)

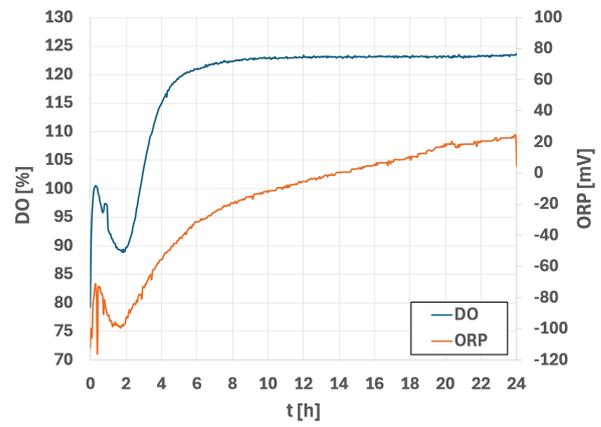


Figure 6.29 – Évolution du potentiel oxydo-réducteur et du niveau relatif d'oxygène dissous lors du test 2.2 (Variation de NH_3/Cu)

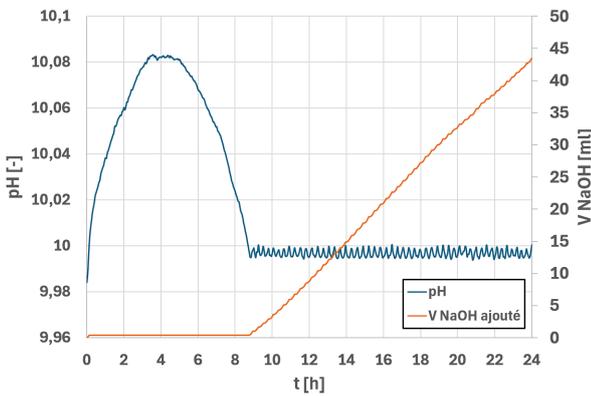


Figure 6.30 – Évolution du pH et du volume de base ajouté lors du test 2.3 (Variation de NH_3/Cu)

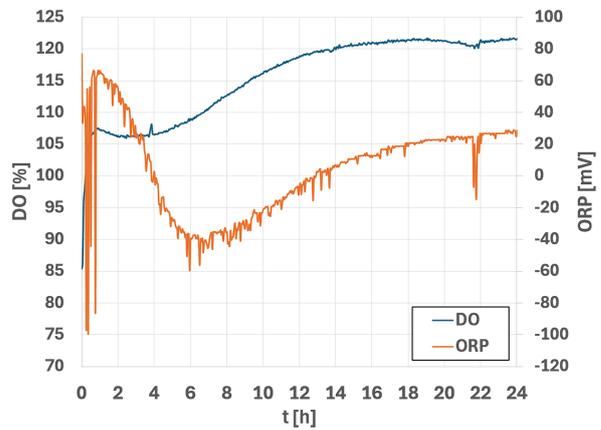


Figure 6.31 – Évolution du potentiel oxydo-réducteur et du niveau relatif d'oxygène dissous lors du test 2.3 (Variation de NH_3/Cu)

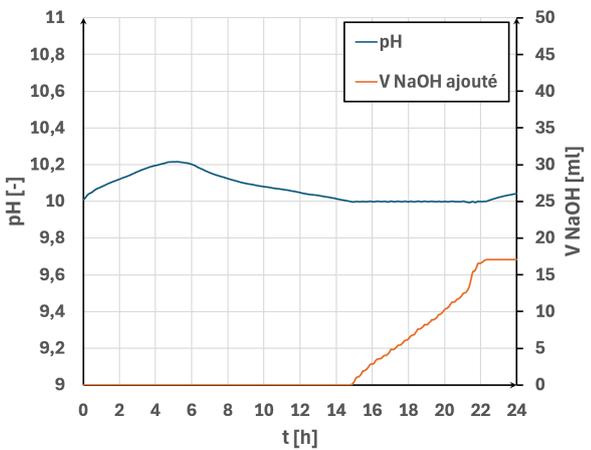


Figure 6.32 – Évolution du pH et du volume de base ajouté lors du test 2.4 (Variation de %Sol.)

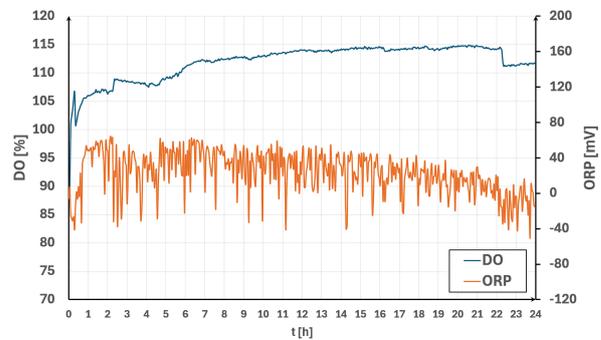


Figure 6.33 – Évolution du potentiel oxydo-réducteur et du niveau relatif d'oxygène dissous lors du test 2.4 (Variation de %Sol.)

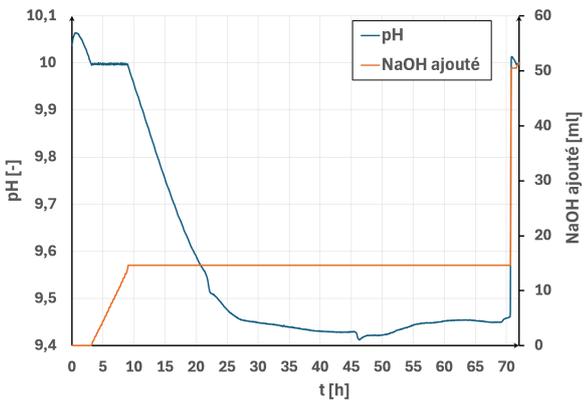


Figure 6.34 – Évolution du pH et du volume de base ajouté lors du test 2.5 (Variation de t_r)

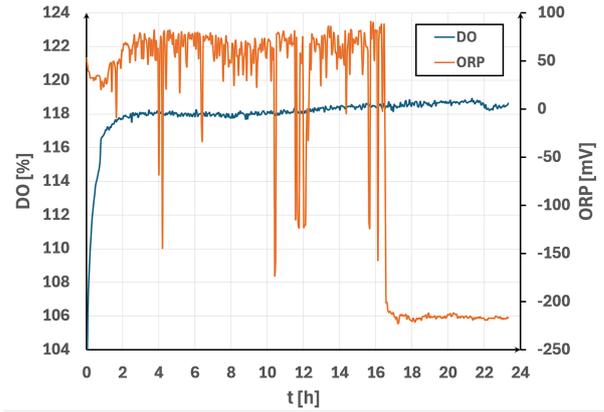


Figure 6.35 – Évolution du potentiel oxydo-réducteur et du niveau relatif d'oxygène dissous lors du test 2.5 (Variation de t_r)

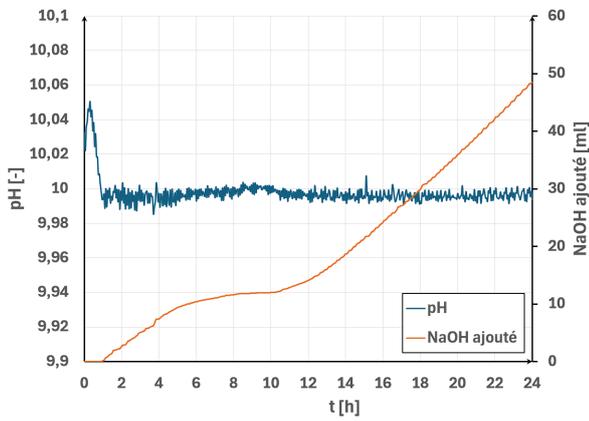


Figure 6.36 – Évolution du pH et du volume de base ajouté lors du test 2.6 (Variation de la température)

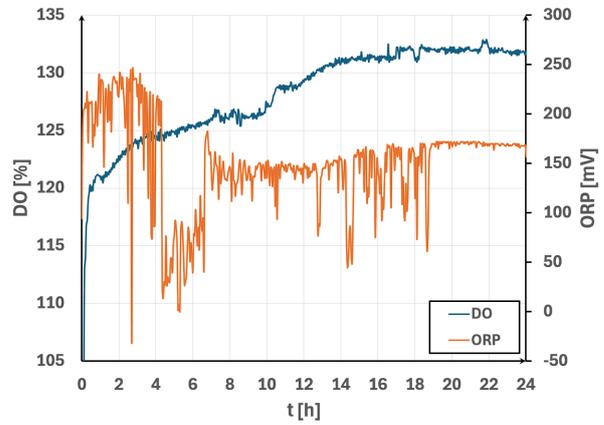


Figure 6.37 – Évolution du potentiel oxydo-réducteur et du niveau relatif d'oxygène dissous lors du test 2.6 (Variation de la température)

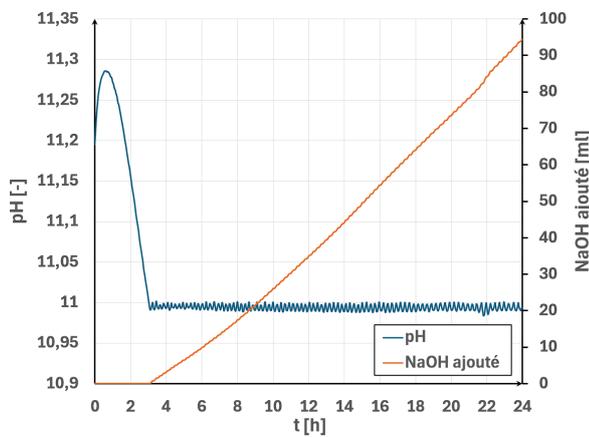


Figure 6.38 – Évolution du pH et du volume de base ajouté lors du test 2.7 (Variation du pH)

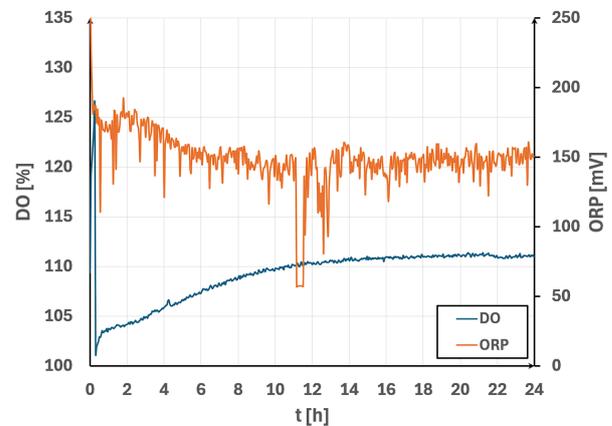


Figure 6.39 – Évolution du potentiel oxydo-réducteur et du niveau relatif d'oxygène dissous lors du test 2.7 (Variation du pH)

Bibliographie

- [1] Habashi F. : *Handbook of Extractive Metallurgy*, volume 2. Wiley-VCH, 1997.
- [2] Earth Overshoot Day : Past earth overshoot days. <https://overshoot.footprintnetwork.org/newsroom/past-earth-overshoot-days/>. Consulté le 24 juillet 2025.
- [3] Lin D. & Wackernagel M. : Estimating the date of earth overshoot day 2025. *Nowcasting the World's Footprint & Biocapacity for 2025*, Mai 2025.
- [4] Parlement Européen : Économie circulaire : définition, importance et bénéfices. <https://www.europarl.europa.eu/topics/fr/article/20151201ST005603/economie-circulaire-definition-importance-et-benefices>. Consulté le 24 juillet 2025.
- [5] E. Commission : Directive 2008/98/ec on waste (waste framework directive) european parliament and the council of the european union. *Official Journal of the European Union*, 2008/98, 2013.
- [6] MinéralInfo : Les ressources secondaires en france. <https://www.mineralinfo.fr/fr/economie-circulaire-recyclage/ressources-secondaires-france>. Consulté le 24 juillet 2025.
- [7] Binnemans K. & Tom Jones P. : The twelve principles of circular hydrometallurgy. *Journal of Sustainable Metallurgy*, (9):1–25, 2023.
- [8] Young H.D. : *University Physics, 7th edition*. Addison-Wesley, 1992.
- [9] Carl ROTH : Safety data sheet, $\geq 99\%$ glycine, for synthesis, 2024.
- [10] Weiss I.M. et al : Thermal decomposition of the amino acids glycine, cysteine, aspartic acid, asparagine, glutamic acid, glutamine, arginine and histidine. *BMC Biophysics*, 11(2), 2018.
- [11] Li H. et al : Extraction of copper and the co-leaching behaviour of other metals from waste printed circuit boards using alkaline glycine solutions. *Resources, Conservation & Recycling*, 154, 2020.
- [12] Aksu S. & Doyle F.M. : Electrochemistry of copper in aqueous glycine solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 148:51–57, 2001.
- [13] Pfennig A. : Physical units operation ii, 2024.
- [14] Rydberg J. et al : *Solvent Extraction Principles and Practice, Revised and Expanded*. Marcel Dekker Inc., 2004.
- [15] 911 Metallurgist : Solvent extraction plants : Thiele diagram & theoretical design aspects. <https://www.911metallurgist.com/blog/solvent-extraction-plant-design/>. Consulté le 10 août 2025.
- [16] Potgieter G.V. : Base metal recovery from glycine leach solutions using ion exchange or solvent extraction. Mémoire de D.E.A., Stellenbosch University, 2018.
- [17] du Preez N.B. & Taute J.J. : Evaluation of copper solvent extraction - circuit data and performance. *In Southern African Base Metals Conference*. Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2015.
- [18] Feng X. et al : A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Minerals Engineering*, 56:10–28, 2014.

- [19] Liu J.S. et al : Mechanism of crud formation in copper solvent extraction. *Journal of Central South University of Technology*, 9(3):169–172, 2002.
- [20] Schlesinger M.E. et al : *Extractive Metallurgy of Copper, 5th Edition*. Elsevier, 2011.
- [21] Aurubis AG : Recycling technology. <https://www.aurubis.com/en/products/recycling/technology>. Consulté le 15 août 2025.
- [22] Ebin B. & Isin M.I. Pyrometallurgical Processes for the Recovery of Metals from WEEE. In : *WEEE Recycling : Research, Development, and Policies*. 107-137, Elsevier, 2017.
- [23] Hagelüken C. : Recycling of electronic scrap at umicore's integrated metals smelter and refinery. *World of Metallurgy - ERZMETALL*, 59:152–161, 2006.
- [24] Gaydardzhiev S. : Mineral processing i - basics, 2024.
- [25] Jacquemin G. : Biolix - rapport de stage. Rapport technique, Université de Liège, 2025 (données non publiées).
- [26] Jadhav U. & Hocheng H. : Hydrometallurgical recovery of metals from large printed circuit board pieces. *Scientific Reports*, 2015.
- [27] Wen T. et al : Effect of microwave-assisted heating on chalcopyrite leaching of kinetics, interface temperature and surface energy. *Results in physics*, 7, 2017.
- [28] Li Y. et al : Enhanced leaching of copper from refractory oxidized copper ore by calcium fluoride : Behavior and mechanism. *Green and Smart Mining Engineering*, 1:85–95, 2024.
- [29] Padilla R. et al : Pressure leaching of sulfidized chalcopyrite in sulfuric acid–oxygen media. *Hydrometallurgy*, 86(1-2):80–88, 2007.
- [30] Altansukh B. et al : Leaching and adsorption of gold from waste printed circuit boards using iodine-iodide solution and activated carbon. *Engineering Journal*, 20(4):29–40, 2016.
- [31] Léonard A. : Séminaires de sécurité industrielle, 2016.
- [32] Jadhao P. et al : Greener approach for the extraction of copper metal from electronic waste. *Waste Management*, 57:102–112, 2016.
- [33] Sharma N. et al : Statistical optimization of heavy metal (Cu^{2+} and Co^{2+}) extraction from printed circuit boards and mobile batteries using chelation technology. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(23):6805–6819, 2017.
- [34] Li H. et al : Hydrometallurgical recovery of metals from waste printed circuit boards (wpcbs) : Current status and perspectives – a review. *Resources, Conservation and Recycling*, 139:122–139, 2018.
- [35] Lei Z. et al : Introduction : Ionic liquids. *Chemical Reviews*, 117(10):6633–6635, 2017.
- [36] Huang J. et al : Leaching behavior of copper from waste printed circuit boards with brønsted acidic ionic liquid. *Waste Management*, 34(2):483–488, 2014.
- [37] Chen M. et al : Comparative study on copper leaching from waste printed circuit boards by typical ionic liquid acids. *Waste Management*, 41:142–147, 2015.
- [38] Sanyal S. et al : Understanding and optimizing delamination/recycling of printed circuit boards using a supercritical carbon dioxide process. *Journal of Cleaner Production*, 41:174–178, 2013.
- [39] Calgaro C.O. et al : Fast copper extraction from printed circuit boards using supercritical carbon dioxide. *Waste Management*, 45:289–297, 2015.
- [40] Liu K. et al : Direct extraction of palladium and silver from waste printed circuit boards powder by supercritical fluids oxidation-extraction process. *Journal of Hazardous Materials*, 318:216–223, 2016.
- [41] Michel D. : *Le procédé thiosulfate comme technologie alternative à la cyanuration des matières aurifères*. Thèse de doctorat, Université de Liège, 2000.
- [42] Feng D. & Van Deventer J.S.J. : The role of amino acids in the thiosulphate leaching of gold. *Minerals Engineering*, 24(9):1022–1024, 2011.

- [43] Oraby E.A. & Eksteen J.J. : Gold leaching in cyanide-starved copper solutions in the presence of glycine. *Hydrometallurgy*, 156:81–88, 2015.
- [44] Oraby E.A. et al : Gold and copper leaching from gold-copper ores and concentrates using a synergistic lixiviant mixture of glycine and cyanide. *Hydrometallurgy*, 169:339–345, 2017.
- [45] Li H. et al : Development of an integrated glycine-based process for base and precious metals recovery from waste printed circuit boards. *Resources, Conservation and Recycling*, 187, 2022.
- [46] Li H. et al : Amino acids as lixiviants for metals extraction from natural and secondary resources with emphasis on glycine : A literature review. *Hydrometallurgy*, 216, 2023.
- [47] Oraby E.A. et al : An alkaline glycine-based leach process of base and precious metals from powdered waste printed circuit boards. *Waste and Biomass Valorization*, 11(8):3897–3909, 2020.
- [48] O'Connor G.M. et al' : Electrochemical behaviour of copper in alkaline glycine solutions. *Hydrometallurgy*, 181:221–229, 2018.
- [49] Han Y. et al : Copper extraction from waste printed circuit boards by glycine. *Separation and Purification Technology*, 253, 2020.
- [50] Broeksma C.P. et al : Evaluating glycine as an alternative lixiviant for copper recovery from waste printed circuit boards. *Waste Management*, 163:96–107, 2023.
- [51] Tanda B.C. et al : Recovery of copper from alkaline glycine leach solution using solvent extraction. *Separation and Purification Technology*, 187:389–396, 2017.
- [52] Sing N. et al : Comprehensive review of the solubility data of glycine in organic and inorganic phases at various temperatures. *Recent Developments in Chemistry and Biochemistry Research*, 8(10), 2024.
- [53] Fogler H.S. : *Elements of chemical reaction engineering, fifth edition*. Pearson Education Inc., 2016.
- [54] Taggart A.F. : *Handbook Of Mineral Dressing*. John Wiley & sons, Inc., 1927.
- [55] Hamilton Company : Optical dissolved oxygen sensors and principles of operation. <https://www.hamiltoncompany.com/knowledge-base/article/optical-dissolved-oxygen-sensors-principles-of-operation>. Consulté le 10 août 2025.
- [56] Industrial Specialties Mfg et IS Med Specialties : 316l stainless steel chemical compatibility chart. <https://marketing.industrialspec.com/acton/attachment/30397/f-003a/1/-/-/-/-/316l-stainless-steel-chemical-compatibility-from-ism.pdf>. Consulté le 11 août 2025.
- [57] BGB Analytik AG : Chemical resistance reference chart. <https://www.bgb-info.com/home.php?cat=23797>. Consulté le 11 août 2025.
- [58] Elia Missi : Norprene - chemical compatibility chart. <https://blog.darwin-microfluidics.com/norprene-chemical-compatibility-chart/>. Consulté le 11 août 2025.
- [59] CPLabSafety : Polypropylene chemical compatibility. <https://www.calpaclab.com/polypropylene-chemical-compatibility-chart/>. Consulté le 11 août 2025.
- [60] Kutscher D. & Cui J. : Key steps to create a sample preparation strategy for inductively coupled plasma (icp) or icp–mass spectrometry (icp–ms) analysis. *Spectroscopy*, 37(1):38–42, 2022.
- [61] Skoog D.A. et al : *Principles of Instrumental Analysis, Seventh Edition*. Cengage Learning, 2016.
- [62] Agilent Technologies Inc. : An introduction to the principles of inductively coupled plasma – optical emission spectroscopy (icp-oes). <https://www.agilent.com/en/support/atomic-spectroscopy/inductively-coupled-plasma-optical-emission-spectroscopy-icp-oes/icp-oes-faq>. Consulté le 11 août 2025.

- [63] Horiba Scientific et Analytical Instruments : What is x-ray fluorescence (xrf) and how does xrf work? <https://www.horiba.com/int/scientific/technologies/energy-dispersive-x-ray-fluorescence-ed-xrf/what-is-x-ray-fluorescence-xrf/>. Consulté le 11 août 2025.
- [64] Alexandrov Yu. A. et al : Reaction of aluminum with dilute aqueous naoh solutions. *Russian Journal of General Chemistry*, 73(5):689–694, 2003.
- [65] Izatt R.M. et al : Effect of temperature and pressure on the protonation of glycine. *Biophysical Journal*, 61(5):1394–1401, 1992.
- [66] Choi Y.H. & Kweon J.H. : Investigation of al-hydroxide precipitate fouling on the nanofiltration membrane system with coagulation pretreatment : Effect of inorganic compound, organic compound, and their combination. *Environmental Engineering Research*, 16(3):149–157, 2011.
- [67] Lambert B. & Jacquemin G. : Conversations personnelles, 2025.
- [68] Swann R. : Glycine market faces sustained price surges as q1 2025 begins. <https://www.chemanalyst.com/NewsAndDeals/NewsDetails/glycine-market-faces-sustained-price-surge-as-q1-2025-begins-34575>. Consulté le 17 août 2025.
- [69] IMARC : Sulfuric acid prices, trend, chart, demand, market analysis, news, historical and forecast data report 2025 edition. <https://www.imarcgroup.com/sulfuric-acid-pricing-report>. Consulté le 17 août 2025.
- [70] IMARC : Caustic soda prices, trend, chart, demand, market analysis, news, historical and forecast data report 2025 edition. <https://www.imarcgroup.com/caustic-soda-pricing-report>. Consulté le 17 août 2025.
- [71] IMARC : Ammonia prices, trend, chart, demand, market analysis, news, historical and forecast data report 2025 edition. <https://www.imarcgroup.com/ammonia-pricing-report>. Consulté le 17 août 2025.
- [72] Atanassova M. et al : Aliquat 336 in solvent extraction chemistry of metallic reO_4^- anions. *Molecules*, 29(10), 2024.