



Université Mohamed Khider de Biskra
Sciences et Techniques
Génie Mécanique

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Génie Mécanique

Spécialité : Génie Métallurgie

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :

DJAADI Nouredine

Le : jeudi 17 septembre 2020

Etude de la réaction de dissociation de sulfate de zinc en utilisant le modèle Pitzer

Jury :

Pr.	CHEBBAH Mohamed-saïd	Pr	Université de Biskra	Président
Dr.	BEGAR Abdelhakim	MCB	Université de Biskra	Rapporteur
Dr.	LEMMADI Fatima Zohra	MCB	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2019 – 2020

Remerciements

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans l'aide inestimable de mon encadreur **Dr BEGAR Abdelhakim**, qui a attribué son soutien et qui a consacré son temps précieux à moi, je suis également reconnaissant pour les conseils qu'il m'a toujours prodigué.

Je voudrais remercier les membres de jury, Pour le grand honneur qu'il m'a fait en présidant le jury de ma soutenance, Dr. LEMMADI Fatima Zohra et Pr. CHEBBAH Mohamed-saïd, Pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'avoir acceptés l'examen de ce travail.

Je voudrais remercier vivement mes enseignants qui m'ont suivi durant ma formation universitaire.

Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail en premier à ma maman
Rahma qui m'a notablement*

*Je le dédie aussi à tous les étudiants et je mentionne aussi
particulièrement l'étudiante safa et riadh et les enseignants du
département mécanique - Université de Biskra en particulier
ceux que je connais, sans oublier tous mes amis.*

DJAADI Nouredine

SOMMAIRE

Résume	VII
Introduction	1
Introduction générale	
Introduction générale	1
Chapitre I - Généralités	
I-1- Aspects industriels de la lixiviation de la Sphalérite	3
I-1-1-Présentation des entreprises	3
I-1-1-1- Mine de Kherzet Youssef –Algérie	3
I-1-1-1- 1- Localisation géographique du gisement de Chaabet El-Hamra	3
I-1-1-1- 2- Historique de la mine de Chaabet El-Hamra	3
I-1-1-1- 3- Structure du gisement	4
I-1-1-1- 4- Minéralisation	5
I-1-1-2- La boue d’AL- ZINC Ex. M.E.T.A.N.O.F de GHAZAOUET	5
I-1-2-Les sulfures métalliques	7
I-1-3-- La Sphalérite	8
I-2- Propriétés physiques et chimiques de la sphalérite	15
I-2-1-Propriétés physiques	15
I-2-2-Propriétés chimiques	16
I-3- Aspects Théoriques de la lixiviation du sulfure de zinc	18
I-3- 1- Cinétique de réaction de lessivage	20
I-3- 2- Phénomènes de contrôle cinétique à l’interface	21
I-3- 3- Influence de la géométrie	26
<u>Chapitre II - Modèle thermodynamique</u>	
II.1. Etude de la réaction de dissolution de la sphalérite en l’absence d’oxygène	28
II.2. Modèle thermodynamique	29
Chapitre III - Résultats numériques et interprétations	
III.1. Etude d’une solution aqueuse d’acide sulfurique en présence de la blende	38
III.1.1 En supposant que l’espèce H_2SO_4 est composée de deux ions H^+ et d’un ion SO_4^- en présence d’ions HSO_4^- et Zn^{+2}	39
III.1.2 On considère que l’espèce H_2SO_4 est composée des deux ions H^+ et SO_4^{-2} en présence des ions SO_4^{-2} et Zn^{+2}	40
III.1-3- Résultats et commentaires	44
III.2. Etude d’une solution du sulfate de Zinc	46

Sommaire

<i>III- 2- 1- Etude d'une solution du sulfate de Zinc en présence d'acide sulfurique</i>	51
<i>III.2-2. Résultats et commentaires</i>	52
Conclusion Générale	
<i>Conclusion Générale</i>	56
<i>La production scientifique réalisée au cours de cette Mémoire de Fin d'Etudes</i>	56
Références bibliographiques	
<i>Références bibliographiques</i>	57

LISTE DE FIGURES

CHAPITRE I

GENERALITES

Figure I.1. : Schéma de Principe du procédé LURGI-MITTERBERG (Biangardi et Pietsch, 1975)

/ 44 /.

CHAPITRE II

Etude de la sphalérite en l'absence d'oxygène

Figure II.1. : Paramètre de DEBYE-HUCKEL pour le calcul du coefficient osmotique en fonction de la température.

CHAPITRE III

Etude d'une solution aqueuse d'acide sulfurique en présence de la blende

Figure III.1. : Schéma III.1. Organigramme de calcul.

Figure III.2. : Coefficient d'activité de l'acide sulfurique en présence du sulfate de zinc en fonction de la molalité en acide sulfurique à 25°C.

Figure III.3. : Coefficient d'activité d'acide sulfurique en présence du sulfate de zinc en fonction de la molalité en acide sulfurique à 100°C.

Figure III.4. : Coefficient d'activité d'acide sulfurique en présence du sulfate de zinc en fonction de la molalité en acide sulfurique à 200°C.

Figure III.5. : Schéma 2- Organigramme de calcul.

Figure III.6. : Coefficient d'activité stœchiométrique du sulfate de zinc en présence d'acide sulfurique en fonction de la molalité en sulfate de zinc à 25°C.

Figure III.7. : Coefficient d'activité stœchiométrique du sulfate de zinc en présence d'acide sulfurique en fonction de la molalité en sulfate de zinc à 100°C.

Figure III.8. : Coefficient d'activité stœchiométrique du sulfate de zinc en présence d'acide sulfurique en fonction de la molalité en sulfate de zinc à 200°C.

.

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I.1. : Tableau Propriété physique de Zinc.

Tableau I.2. : La solubilité du sulfure de zinc en fonction de la température.

Tableau I.3. : Les Paramètres physique des sulfates de zinc.

Résumé

L'étude présentée ici est relative au procédé de dissolution de la sphalérite synthétique en solution aqueuse d'acide sulfurique en l'absence d'oxygène qui permet d'obtenir de sulfate de zinc, à partir de la sphalérite commerciale synthétique, la constante d'équilibre de la réaction de dissolution en l'absence d'oxygène est déterminée à l'aide du modèle de Pitzer pour le calcul de coefficient d'activité.

Les expériences de lixiviation de cette étude couvrant le domaine de température allant de la température 25°C jusqu'à 200°C, il est nécessaire de déterminer les expressions donnant les coefficients d'activités du sulfate de zinc ainsi les coefficients d'activités d'acide sulfurique à 25°C, en introduisant la dépendance par rapport à la température.

ملخص

تتعلق الدراسة المقدمة هنا بعملية إذابة الكبريت الاصطناعي في محلول حمض الكبريتيك المائي في غياب الأكسجين مما يجعل من الممكن الحصول على كبريتات الزنك ، لحساب معامل النشاط يتم تحديد ثابت التوازن لتفاعل الذوبان في غياب الأكسجين باستخدام نموذج Pitzer.

تجارب الترشيح لهذه الدراسة تغطي نطاق درجة الحرارة من 25 درجة مئوية إلى 200 درجة مئوية، من الضروري تحديد العييرات التي تعطي معاملات النشاط لكبريتات الزنك وكذلك معاملات النشاط لـ حامض الكبريتيك عند 25 درجة مئوية ،

INTRODUCTION
GÉNÉRALE

Introduction générale

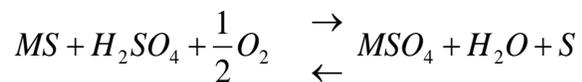
Les matières utiles (minéraux industriels ou minéraux contenant un métal valorisable) sont généralement dispersées dans des roches sans valeur. Dans le cas où un traitement de valorisation est économiquement envisageable, on se trouve en présence d'un minerai.

Le zinc est présent dans l'écorce terrestre principalement sous forme de sulfure (sphalérite), secondairement sous d'autres formes telles que la carbonate de zinc ($ZnCO_3$), l'hémimorphite ($Zn_4[(OH)_2Si_2O_7]H_2O$), ou l'hydrozincite ($Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$).

Pour des raisons techniques et économiques, la valorisation des minerais nécessite une concentration préalable des phases minérales valorisables.

Une fois réalisée, la concentration des phases minérales intéressantes, le rôle de la métallurgie consiste à extraire et à purifier les métaux contenus dans le concentré obtenu. Elle a recours à des opérations qui sont réalisées en combinant un ensemble de techniques où interviennent soit des phases aqueuses (hydrométallurgie), soit l'action des hautes températures (pyrométallurgie).

L'étude présentée dans cette thèse est relative au procédé de lixiviation en milieu sulfurique sous pression des sulfures métalliques qui permettent, par oxydation de ceux-ci, d'obtenir le soufre élémentaire, et les métaux correspondants, en général sous forme de sulfates. La réaction globale, pour un métal bivalent M, peut généralement s'écrire :



L'obtention de soufre élémentaire permet à l'industrie du zinc par exemple d'être indépendante des usines de production d'acide sulfurique, tandis que l'absence de ferrite, présente dans les procédés courants évite le traitement des résidus pour récupérer le Zinc.

Introduction générale

La lixiviation de la Blende a été souvent étudiée que ce soit la lixiviation par une solution de chlorure ferrique, la lixiviation non oxydante en milieu chlorhydrique ou sulfurique, la lixiviation microbiologique.

Le premier chapitre, à caractère bibliographique, présente des généralités sur la lixiviation des sulfures métalliques en particulier la sphalérite.

Le deuxième chapitre présente la modélisation du problème et la procédure de simulation numérique.

Le dernier chapitre est consacré à la présentation des résultats numériques avec des interprétations.

Une conclusion générale clôture tous ces chapitres, met en évidence les résultats principaux obtenus au cours de cette étude.

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS

Généralités**I-1- Aspects industriels de la lixiviation de la Sphalérite**

Le zinc se classe au troisième rang des métaux non ferreux dans le monde et est conventionnellement produit à partir de sphalérite par le procédé « roast-Leach-électrolyse » (ELR).

Les restrictions environnementales strictes imposées aux fonderies de sulfure et la nécessité d'utiliser les dépôts complexes ont stimulé le développement de méthodes alternatives en particulier hydrométallurgique, itinéraires qui permettent d'éviter la production de SO₂, un polluant. Au cours des quatre dernières décennies, l'attention a été accordée à la lixiviation du sulfure de zinc minerais/concentrés à l'acide sulfurique [3-5], l'acide nitrique [6], l'acide chlorhydrique [7,8], et des solutions acidifiées contenant lésions ferriques [9,10].

I-1-1-Présentation des entreprises**I-1-1-1- Mine de Kherzet Youssef –Algérie**

La mine de Kherzet Youssef située à 50km de la ville de Sétif est connue depuis le début du 20ème siècle par l'exploitation du minerai de plomb et de zinc par la méthode des chambres et piliers.

I-1-1-1- 1- Localisation géographique du gisement de Chaabet El-Hamra

Le gisement de Chaabet El-Hamra est situé à vol d'oiseau, à environ 250 km au Sud-est d'Alger et à 50 km au Sud de Sétif, dans la région de Chouf-Bouarket à 4,5 km d'Ain-Azel et à 12 km au Sud-est du complexe minier de Kherzet Youssef.

Ses coordonnées géographiques approximatives sont : 35°45'N et 5°30'E. L'altitude du site varie de 950 à 1200 mètres.

I-1-1-1- 2- Historique de la mine de Chaabet El-Hamra

Le gisement de Chaabet El-Hamra est connu depuis longtemps, il a fait l'objet d'exploitation des affleurements de calamines de 1910 à 1920 et de 1936 à 1941.

Beaucoup plus tard, les travaux d'exploration par forages ont été entrepris afin d'établir l'extension des zones connues.

Après la nationalisation des mines en 1966, le gisement de Chaabet El-Hamra a été l'objet de premiers travaux de prospection géologique, de 1967 à 1988, suivis ensuite de travaux d'évaluation par sondages à maille régulière de 50x100 et de 100x100m, de 1989 à 1991.

En 1991 et suite au coup d'eau survenu le 02 juin 1990 à la mine de Kherzet Youssef et qui a mis fin à l'exploitation du gisement, l'ENOF a élaboré un premier dossier de recherche détaillée par ouvrages miniers sur le gisement de Chaabet El-Hamra.

Les travaux miniers ont démarré en janvier 1992 et les ouvrages d'accès ont été achevés en avril 1994.

La mine de Chaabet El-Hamra a démarré l'extraction du tout-venant en avril 1994 tout en continuant à réaliser des travaux de recherche au fond pour préciser les réserves géologiques et les conditions hydrogéologiques.

Les bilans financiers de la mine ont été toujours déficitaires, ce qui a poussé l'ENOF à engager périodiquement des analyses et évaluations technico-économiques.

I-1-1-1- 3- Structure du gisement

Le minerai zincifère du gisement de Chaabet El-Hamra est composé de deux corps principaux appelés corps n° 1 pour le corps supérieur et corps n° 2 pour le corps inférieur.

Ces corps sont allongés en bande sur une longueur de 2700 m en direction et 100 à 400 m en pendage. Les corps de minerai plongent d'un pendage de 10° vers le Nord-Ouest.

Le minerai est encaissé dans une dolomie poreuse ou bréchiue située dans la partie inférieure de l'étage Hautérvien (Crétacé inférieur). Le toit du corps supérieur (corps n° 1) est une dolomie à lits marneux tandis que le mur du corps inférieur (corps n° 2) est une dolomie massive à concrétions (dolomie tachetée).

Les deux corps de minerai sont stratiformes, subparallèles et séparés l'un de l'autre par un niveau intercalaire constitué d'une dolomie à minéralisation pauvre et parfois stérile de

puissance variable. Ce niveau peut être absent, de telle sorte que les deux corps se confondent en un seul corps de minerai continu.

La puissance moyenne du corps n°1 (corps supérieur) est de 5 mètres et celle du corps n°2 (corps inférieur) est de 4 mètres. Il n'existe aucune corrélation entre les épaisseurs et les teneurs et on constate une distribution contrastée dans les corps de minerai.

I-1-1-1- 4- Minéralisation

La minéralisation du gisement de Chaabet El-Hamra est observée en faisceaux sous forme de lentilles minéralisées de composition tantôt mono -minérale, tantôt mixte Elle est représentée essentiellement par la sphalérite, la pyrite, la marcassite, la galène rencontrée rarement et donc sans importance industrielle.

Dans cette composition, les principaux minéraux sont la sphalérite, la pyrite et la marcassite. Les minéraux secondaires sont la galène, l'hématite. Les minéraux de gangue sont la calcite, la barytine, la dolomie et plus rarement le quartz et le gypse (rare). Les minéraux d'oxydation sont principalement la smithsonite, la cérusite et la limonite.

La minéralisation de pyrite, marcassite, blende et rarement galène est intimement liée aux roches dolomitiques hauteriviennes, en se localisant indépendamment aux structures tectoniques affectant ce niveau porteur de la minéralisation.

La minéralisation zincifère se présente en couches lenticulaires, regroupées dans deux faisceaux stratiformes, séparés par le banc de dolomie blanchâtre stérile, de 6 m de puissance.

La galène est très rare, et se développe généralement aux extrémités des lentilles, limitant la zone zincifère de celle baryto -pyritifère.

La sphalérite se présente sous plusieurs types : massif, en tache de recristallisation, fissure, et bréchique ce qui constitue l'essentiel du minerai industriel.

I-1-1-2- La boue d'AL- ZINC Ex. M.E.T.A.N.O.F de GHAZAOUET

La société Algérienne du zinc par abréviation ALZINC est une filiale de METANOF, qui est une société par action dénommée, Entreprise Nationale de métallurgie et de la transformation

des métaux non ferreux, la production de cette filiale a débuté en 1974. L'installation a été conçue, initialement pour traiter essentiellement le concentré minier d'El Abed situé à environ 200 Km au Sud-ouest de Ghazaouet (M.E.T.A.P, 2000).

L'entreprise de métallurgie de transformation de métaux non ferreux M.E.T.A.N.O.F de Ghazaouet implantée dans la wilaya de TLEMCEM, est entrée en production du Zinc à partir du minerai de sulfure de Zinc (Zn S) elle produit aussi le cuivre, ainsi que l'acide sulfurique (H₂SO₄) , le zamak 3 , le zamak 5 (alliage zinc-aluminium) et le cadmium.

La production du Zinc passe par plusieurs opérations telle que :

a) Grillage : Le sulfure de Zinc est transformé en oxyde de zinc (Eq1) dans un four de grillage par une réaction entre l'air et le produit (ZnS).



Il résulte aussi dans le four la formation des gaz sulfureux chaud, le concentré grillé (ZnO) part pour subir la lixiviation

b) Lixiviation : Le concentré grillé est dissout avec l'acide sulfurique (R-I-2), puis purifié. (Filtration, décantation) par des filtres pour donner le produit de lixiviation et le résidu de lixiviation Le résidu de lixiviation (RL) est un rejet sous forme de boue.



c) Electrolyse : Le produit de lixiviation est envoyé pour y subir une électrolyse, le Zinc se dépose sur les cathodes.

d) Echantillonnage : Lorsqu'on doit analyser un lot important de matières plus ou moins hétérogènes, il est nécessaire de constituer un échantillon qui présente la composition moyenne. Afin de préparer un échantillon, on verse l'échantillon bien réparti sur une surface poli sous forme d'une couche mince. On divise le disque obtenu en plusieurs carrés. On prélève de l'échantillon analytique à l'aide d'une spatule, un peu de substance de chaque carré jusqu'à l'obtention de la masse voulue.

I-1-2-Les sulfures métalliques

La solubilité des sulfures métalliques est très faible, Cette faible solubilité permet la déstabilisation de nombreux complexes. En présence d'acide ou de base la solubilité augmente, ce qui a permis à plusieurs auteurs [3,-5,11,12] d'étudier la lixiviation en solution aqueuse acide à température élevée et à haute pression en oxygène. Puisque la pyrite est généralement le minéral le plus abondant des sulfures dans ces environnements et parce qu'il est le principal agent responsable de la production d'acide, sa cinétique de dissolution a été largement étudiée [13-17] et son taux de dissolution et les mécanismes sont bien connus. Woodcok [18] a observé pour la pyrite une attaque sur des séries privilégiées. Il a déduit de ses observations l'existence de sites anodiques où le minerai est attaqué, et de sites cathodiques où l'oxygène est réduit. Beaucoup moins d'études ont porté sur la cinétique de dissolution des autres sulfures. (PAWLEK et al.) [12] ont étudié la lixiviation de plusieurs sulfures tel que CuS, MoS, MnS, SnS₂, et ZnS pour une température égale 120°C sous une pression d'oxygène égale 2.10⁵ Pa. Ils ont observé la formation de soufre élémentaire lors du lessivage des sulfures de manganèse et molybdène. (Rimstidt et al.) [19] ont étudié la dissolution de la sphalérite par Fe (III) à 25° C et un pH d'environ 2 et ont montré que la cinétique de dissolution de la sphalérite a été sensiblement différente de la cinétique de dissolution de la pyrite. Beaucoup des travaux démontrant l'importance de la présence de sulfure de fer [11,20-22] ou de sulfure de manganèse [23,24] qui augmentent la vitesse de la réaction. La détermination du mécanisme et des étapes limitantes de la réaction des sulfures avec l'acide sulfurique [12,24-27], nous permet de dire que la vitesse de dissolution augmente en fonction de la température et que pour la plupart des sulfures, elle est proportionnelle à la racine carrée de la pression d'oxygène. Cette vitesse est dépendante du concentré lixivié. Les réactions de lixiviation des sulfures ne sont pas contrôlées par diffusion en phase liquide, le système étant agité et les énergies d'activation étant élevées.

Selon le processus, la lixiviation du cuivre à partir du concentré de chalcoppyrite peut être améliorée par l'activation mécanique du concentré dans un broyeur à vibrations. Si la performance de l'usine est suffisante, une extraction complète du cuivre peut être obtenue en une seule étape à des températures inférieures au point de fusion du soufre. Le schéma du procédé est représenté dans la Figure I-1.

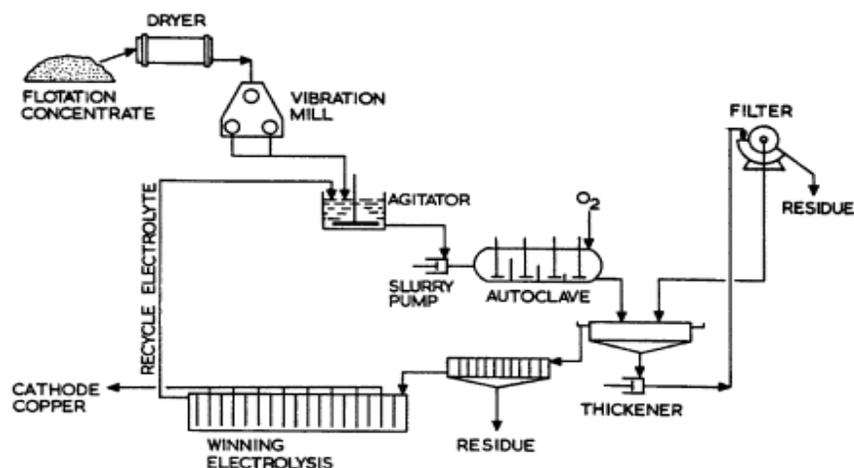


Figure (I-1) schéma de procédé LURGI-MITTERBERG (BiangardietPietsch, 1975)[28].

I-1-3--La Sphalérite

Comparé à l'intérêt porté à d'autres sulfures métalliques, le sulfure de zinc fut un peu négligé jusqu'en 1957.

Le prétraitement des sulfures pour l'hydrométallurgie peut être effectué par différentes méthodes [29-31].

Weisener et al. [32,33] ont proposé le taux de dissolution de la sphalérite dans l'acide, la solution oxygénée est contrôlée par diffusion à travers une couche de surface poreuse S_n^o ou polysulfure. À un pH de 2,5 et en présence de l'oxygène, Abraitis et al [34] ont constaté que la réaction de dissolution de la sphalérite dans ces conditions est non oxydante. Enfin, Malmström et Collin [35] ont étudié la dissolution de la sphalérite dans un long terme, de l'air purgé (expériences de dissolution par lots à des valeurs de pH de 1 à 4) et ont montré que les taux de dissolution de la sphalérite ont été peu dépendants du pH.

Balaz et Ebert [36] ont étudié la corrélation entre les changements à la surface et les propriétés de la sphalérite due à l'activation mécanique de la lixiviation oxydante. Le peroxyde d'hydrogène est sélectionné comme un agent de lixiviation fort. Cet agent de lixiviation dissout sélectivement le cuivre tandis que le fer, souvent présent dans les minéraux en quantités élevées [37] est précipité.

Balazet et al. [38] ont appliquée l'agent de lixiviation non sélective (H_2SO_4), qui dissout le zinc ainsi que le fer de sphalérite (15,53%) et d'évaluer l'influence possible de l'activation de la sphalérite par broyage sur la sélectivité de la lixiviation qui est défini par le rapport de masse Zn/Fe.

Les propriétés de surface de sphalérite ont été étudiées en utilisant la spectroscopie infrarouge.

Le lessivage oxydant direct de la sphalérite des concentrés (sulfure de zinc) avec le fer ferrique sous la pression atmosphérique a été étudié dans plusieurs cas [39-44]. Dans la lixiviation directe du concentré de zinc avec le fer ferrique, le zinc est dissous, et le fer ferrique est à la fois réduit en fer ferreux en milieu acide par le sulfure de soufre dans le concentré selon la stœchiométrie de la réaction globale.

Une étude sur un concentré de Sphalérite-galène et un autre de zinc-cuivre pour une température de 160-180°C et sous $6 \cdot 10^6$ Pa de pression d'oxygène [26]. Ces concentrés contenaient une grande quantité de fer et des quantités faibles de, plomb, cuivre et manganèse. Le produit de la réaction était du sulfate de zinc. Pour une température de 115 à 135 °C sous une pression de $2 \cdot 10^5$ Pa à $5 \cdot 10^5$ Pa d'azote. La lixiviation de cinq échantillons de Sphalérite à forte concentration en fer produit de l'hydrogène sulfuré et du sulfate de zinc [12]. Sous une pression de $1,4 \cdot 10^5$ Pa d'oxygène et à 110-115°C, FORWARD et WELTMAN [45] récupèrent 95 à 99 % de zinc de la lixiviation de sulfures zinc –cuivre et zinc-plomb en présence d'acide sulfurique.

A 150°C sous des pressions partielles supérieures à 350 KPa d'oxygène SHERRITT GORDON MINE TLD s'est intéressé à la lixiviation de la sphalérite par un procédé qui comprend deux étages d'autoclaves (quatre étages dans des options plus récentes. Les concentrés à traiter qui

contiennent du fer sont mis en milieu sulfurique dans des autoclaves pendant une heure ou moins suivi d'un traitement électrolytique pour la récupération du zinc pur.

A une température de 200°C et sous 7.10⁵ Pa d'oxygène, STANCZYK et RAMPACEK [46] ont obtenu la dissolution complète du zinc contenu dans le concentré à haute teneur en fer et le soufre était obtenue sous forme de sulfate.

Dans le cas de la sphalérite (ZnS), les effets de température, de Fe (III), la concentration, pH et la taille des particules sur sa cinétique de dissolution ont été étudiés à différents niveaux [34,35 47-55].

Pour un minerai contenant de 0.53 à 1% de plomb, de 4,26 à 5% de fer ainsi que des traces de cuivre et de calcium, JAN et al. [56] ont montré que l'étape limitante de la réaction est l'oxydation de l'hydrogène sulfuré en soufre élémentaire. la vitesse de dissolution augmente quand l'addition de fer est sous forme d'ions ferriques.

En considérant l'énergie libre du système à une température ambiante, il a été possible d'ajuster les conditions d'oxydation de façon à obtenir soit de l'hydrogène sulfuré, soit du soufre élémentaire [57] se sont intéressés au système sulfure de zinc – acide sulfurique – oxygène. A une température varient entre 0,6°C et 65° C et une concentration comprise entre 0,125 M et 8,75 M d'acide sulfurique en milieu aqueux, la dissolution du soufre de zinc est obtenue sous forme cristallisée. La réaction a été suivie par l'augmentation de pression due à l'apparition de l'hydrogène sulfuré suivant la réaction :



La quantité de métal en solution est déterminée en présence de noir ériochrome T par un dosage d'acide éthylène diamine tétraacétique ; Une agitation rigoureuse éliminant le contrôle de la réaction par diffusion en phase liquide, pour une concentration comprise entre 0,5 et 5 M en acide sulfurique, la vitesse globale de la réaction s'écrit :

$$\frac{d[Zn^{+2}]}{dt} = A_0(K_f[H^+] - K_r[Zn^{+2}]^2 P_{H_2S}^2) \dots\dots\dots E-I-1$$

A₀: surface spécifique de l'échantillon

K_f: constante de la réaction de dissolution

K_r: constante de la réaction inverse

Sous pression d'Oxygène et en milieu sulfurique, OPREA et MOLDOVAN [58] ont testé le sulfure de zinc et le sulfure de plomb, et ont établi une relation donnant la vitesse de dissolution :

$$\frac{d[Zn^{+2}]}{dt} = 0,857. [Zn^{+2}]. \exp\left(\frac{-6700}{RT}\right) \dots\dots\dots E-I-2$$

L'énergie d'activation étant de 6,7 Kcal/mole.

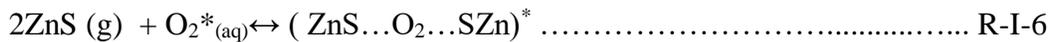
En outre le mécanisme de dissolution proposé est :

a) Dissociation de l'oxygène gazeux dans la solution d'acide sulfurique :



* représente ici une espèce intermédiaire ou adsorbée.

b) Chimisorption de l'Oxygène sur la surface des grains de sulfure de Zinc :



c) Dissolution de l'oxygène en atomes actifs :



d) Diffusion et réaction de l'Oxygène activé avec formation du complexe actif :



e) Oxydation du complexe actif $(\text{S-O})^{-2*}$ en SO_4^{-2}



f) Formation du composé final ZnSO_4 :



Dans la solution le sulfate de zinc reste dissous, sous forme ionique.

Une augmentation de la vitesse de dissolution et la production de soufre grâce à la substitution d’atomes de fer (0,038 à 9,69 %), à quelques atomes de zinc dans le réseau cristallin du sulfure de zinc.

Les énergies d’activation sont de 46 ± 4 kJ/mole pour la réaction de dissolution et de 33 ± 4 kJ/mole pour la réaction inverse.

A haute pression, l’activation de la sphalérite par irradiation aux rayons ultraviolets a élevé la récupération du zinc dans un lessivage ultérieur [59]. Entre 70 et 180°C sous pression d’oxygène de 0 à 5.10^6 Pa, les auteurs ont étudiés la dissolution de la sphalérite et proposé le mécanisme de la réaction suivant :



A faible température la réaction (R-I-11) serait la plus rapide pendant qu’à haute température les réactions d’oxydation seraient prépondérantes.

Un modèle électrochimique a été proposé, il comprend :

Une zone anodique



Et une zone cathodique



Pour les études d'influence du pH sur la dissolution des sulfures et sur la sélectivité [60]. En présence de dioxyde de plomb, sulfure de cuivre, ou de graphite, la dissolution à l'anode est :



La réduction de l'oxygène dissous à la cathode est:



Lorsqu'il y a addition de sulfure de cuivre ou de graphite, (Y. KUNIEDA et al. [60] concluent à un contrôle de la dissolution par réaction anodique.

Pour augmenter la vitesse de la réaction de façon importante les auteurs ont introduit du charbon actif dans le réacteur pour effet d'accélérer l'oxydation de l'hydrogène sulfuré.

Crundwell et Verbaan [61] ont étudié la dissolution non oxydante de la sphalérite et ont observé que la dissolution de la sphalérite est du premier ordre dépend de $[\text{H}^{+}]$.

Gerlach et al [62] ont mis en lumière l'influence des paramètres du réseau sur la capacité de lixiviation en travaillant sur des séries de substances types :

1^{ère} série : FeS_2 - FeAsS – NiAsS – CoAsS - NiSbS

2^{ème} série : ZnS – ZnSe – ZnTe

3^{ème} série : CuFeS_2 – CuFeSnS_4 – CuSbS_4

En milieu sulfurique et sous pression d'oxygène, une relation linéaire a été établie entre la lessivabilité et la distance entre atomes dans le réseau cristallin du solide. Pour des processus hétérogènes, l'adsorption de gaz sur des corps solides est d'autant plus facilitée que la distance entre atomes de la molécule de solide est très inférieure à la distance entre atomes dans la molécule du gaz [63].

Pour la série n°2 les auteurs donnent le tableau suivant :

Substances	% lixivié	Energie d'activation	Conductibilité	Paramètre du réseau	Distance interatomique maximale
		KJ/mol	S/cm	Å°	Å°
ZnS	9	15,47	$0,5 \cdot 10^{-10}$	5,41	2,34
ZnSe	17	43,05	$0,59 \cdot 10^{-10}$	5,67	2,45
ZnTe	100	93,21	$1 \cdot 10^{-7}$	6,11	2,64

La distance H-S d'une molécule d'hydrogène sulfuré est de $1,35 \text{Å}^\circ$ et la distance interatomique de l'oxygène est de $1,21 \text{Å}^\circ$.

Ce tableau donne la conductibilité des substances. On ne peut pas déduire le comportement de lessivage des composés de métaux entiers. Ainsi les composés de la 3^{ème} série se caractérisent par une moins bonne solubilité qui ont une conductibilité 10^5 fois plus élevée que ceux de la 2^{ème} série.

La vitesse de dissolution est indépendante de la concentration en acide sulfurique et proportionnelle à la pression d'oxygène [64]. La taille des grains a une influence importante sur la vitesse. Pour une température en dessous de 100°C l'énergie d'activation est de $11,3 \text{ kcal/mole}$.

En l'absence de catalyseur, la réaction de réduction de l'oxygène constitue l'étape limitante de la dissolution, l'épaisseur de la couche de soufre formé au cours de la réaction de dissolution de la sphalérite est déterminée par [65].

I-2- Propriétés physiques et chimiques de la sphalérite**I-2-1-Propriétés physiques**

A l'état naturel la Sphalérite se présente cristallisée dans le système cubique. Cette forme est obtenue à basse température (300 à 400°C).

Couleur

La couleur varie de l'incolore (sphalérite très pure) au blanc, jaune, brun, rouge et vert mais en présence de fer, elle devient noire.

Structure

La structure correspond à un empilement compact. Les liaisons sont en grande partie covalentes, les atomes de zinc et de soufre étant à l'état hybride sp^3 .

Longueur de la maille cubique $a=5,4096\text{Å}$

Données thermiques

Conductibilité thermique : $0,33\text{J.Cm}^{-1}\text{S}^{-1}\text{C}^{-1}$

Point de fusion : il est variable [01] :

1660°C à la pression atmosphérique

1800°C à 1900°C sous 10^7 à $1,5.10^7\text{Pa}$ d'azote

Données électriques

La Sphalérite est un semi-conducteur possédant un excès d'électrons, sa conductibilité électrique est de $0,5.10^{-10}\text{S}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Les cristaux de sphalérite sont piézoélectriques. Leur conductivité électrique augmente lorsqu'ils contiennent des impuretés.

Données thermodynamiques

L'enthalpie de formation de la sphalérite est de $-200,055$ à $202,730 \text{ KJ.mol}^{-1}$ à 25°C [01]

Propriétés luminescentes

Les propriétés luminescentes de ZnS, qui allait devenir l'un des hôtes luminescents les plus importants du 20^e siècle, ne sont reconnues qu'en 1866, lorsque le Sidot (ZnS) a été développé par Theodor Sidot. En 1888, Eilhard Wiedemann a été le premier à classer les différentes classes de luminophores selon le type d'excitation, et est crédité pour introduire les termes luminescence, photoluminescence, électroluminescence, thermoluminescence, crystalloluminescence, triboluminescence et la chimioluminescence [02].

Le ZnS présente des cristaux phosphorescents du type photoconducteur. Sous l'influence d'une irradiation, les électrons sont amenés dans la bande de conduction. Une émission lumineuse de phosphorescence apparaît lorsque les électrons reviennent à leurs positions initiales.

I-2-2-Propriétés chimiques

La Sphalérite est sublimée sous une pression de 10^5 Pa d'hydrogène entre 800 et 1200°C .

Des calculs thermodynamiques ont été effectués à partir de données, préalablement publiées dans la littérature technique, pour montrer qu'il est raisonnable d'obtenir du ZnCl_2 à partir de la chlorination par le Cl_2 , du ZnS. ZnCl_2 est plus stable que la forme oxydée dans les conditions envisagées. La chlorination du ZnS est plus facile que celle de l'oxyde ZnO ou du sulfate ZnSO_4 .

Dans la nature, le zinc (Zn) se rencontre dans la Sphalérite, Pour récupérer le métal zinc, la sphalérite subit des transformations physico-chimiques. ZnS est transformée en calcine au moyen d'une opération appelée grillage. L'opération de grillage est complexe. [01]

- Entre 430 et 550°C ont lieu les réactions suivantes :



- À partir de 600°C, ZnS réagit avec ZnSO₄:



- Vers 860°C ZnSO₄ se transforme en sel double (ZnO, 2 ZnSO₄)



- Vers 940°C le sel double se décompose en ZnO et SO₃



Le produit de solubilité du sulfure dans l'eau varie entre $8 \cdot 10^{-25}$ et $7,4 \cdot 10^{-27}$. La concentration d'ion Zn⁺² en solution acide est de l'ordre de $8 \cdot 10^{-6} \text{mol.L}^{-1}$, en solution neutre, elle est de l'ordre de $1,2 \cdot 10^{-9}$ et en solution alcaline de l'ordre de $8 \cdot 10^{-12} \text{mol.L}^{-1}$.



A partir de la valeur de l'enthalpie libre de formation du Sphalérite et compte tenu de l'hydrolyse des ions S²⁻, La constante d'équilibre de la réaction est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-4}$ [01]



La solubilité est plus grande sous pression en milieu alcalin qu'en milieu acide. L'acide sulfurique concentré et bouillant décompose la sphalérite.

A très haute température (1000°C), la Sphalérite est réduite directement par le fer. Un rendement appréciable sous pression d'un 1 bar



Le sulfate réagit très lentement sur le sulfure :



Tandis que le sulfate ferrique donne :



I-3- Aspects Théoriques de la lixiviation du sulfure de zinc

Le processus de dissolution du sulfure de zinc en milieu sulfurique sous pression d'Oxygène peut être exprimé par trois réactions principales :



La réaction (R-I-28) est fondamentale à faible température (<120°C) et suit un processus de dissolution électrochimique de surface analogue à la corrosion des métaux (réaction anodiques et cathodique), au-dessus de 120°C, se superpose un phénomène de dissolution purement chimique. Pour pouvoir se dissoudre, le sulfure de zinc doit avoir une certaine conductance, or sa résistance électrique spécifique (pour la sphalérite) est de $2.10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ à 90°C, soit une valeur 10^{10} fois plus élevée que celle de la plupart des autres sulfures. Le nombre de charge transportées dans le sulfure de zinc semi-conducteur peut augmenter en présence d'impuretés, de substances chimiques formant un système redox ou en faisant passer les électrons de la bande de valence dans la bande de conduction, par exposition à des radiations ultraviolettes/66/.

SCOTT et DYSON /67/ indiquant l'activité croissante des catalyseur de ces réaction selon l'ordre :Fe<Mo<Ru<Cu. Par exemple, à 113°C, sous une pression partielle voisine de $1,7.10^6 \text{Pa}$ d'Oxygène et en milieu sulfurique 0,05M, 0,6mg de cuivre par gramme de sulfure de zinc permettant la dissolution de 92% de zinc en 1 heure, tandis que dans les mêmes conditions, 14mg de fer donnent 51% de zinc dissous, et que sans catalyseur, la dissolution n'est plus que de 6%. Une augmentation de concentration du catalyseur est pratiquement sans effet avec le cuivre, par contre une augmentation de la concentration en fer accroît fortement la dissolution.

Un modèle électrochimique représenté par les réactions



Permet d'expliquer l'influence du catalyseur en considérant :

- a) Que le cristal de sulfure de zinc peut être activé par l'interpolation d'ions catalytiques à la place du zinc à surface du cristal.
- b) Que le catalyseur puisse être capable de former un couple redox qui participe à une ou plusieurs des réactions chimiques entre le sulfure de zinc et l'Oxygène.

Cependant, ni les valeurs des rayon ioniques, ni celles des potentiels électrochimiques ne peuvent expliquer pourquoi certains métaux ont un effet catalytique et d'autres pas.

L'étude du diagramme potentiel -pH du système ZN-S-H₂O fournit des indications sur les réactions possibles /63/ Le diagramme donné ici montre quelques espèces sont thermodynamiquement stable à 25°C pour un potentiel E et un pH donné. Il été établi pour une modalité égale à 10⁻³ mol/kg en ion zinc et à 10⁻³ mol/kg pour totalité des composés du soufre. Les relations qui ont permis de tracer ce diagramme ont été établies pour une force ionique suffisamment faible afin que les concentrations et les activités soient confondues. Les numéros entre parenthèse renvoient aux équations établies en annex1.

PETERS et MAJIMA /63/citent VALENSI qui indique trois formes stables de composées du soufre à la température ambiante : la forme sulfate (HSO₄⁻ et SO₄⁻²), le soufre élémentaire et la forme sulfure (H₂S, HS⁻et S⁻²). Les autres formes sont métastables et apparaissent au cours de réactions d'oxydation intermédiaires. Le domaine de stabilité du soufre élémentaire se trouve dans la région acide.

Les conditions de lixiviation de notre étude sont sensiblement différentes. La concentration en zinc s'élève à 0,15 mol/l, celle en acide sulfurique initial à 0,125 mol/l dans la plupart des expériences et la température atteinte 200°C. On ne peut donc pas déduire de ce diagramme des indications quantitatives, cependant la plupart des espèces citées ont été identifiées au cours des études cinétiques répertoriées dans ce travail.

I-3-1- Cinétique de réaction de lessivage :

Si la réaction est thermodynamiquement possible, elle dépend de facteurs cinétiques. Dans le cas d'un régime chimique, la vitesse de réaction augmente rapidement avec la température. La vitesse peut être limitée par des phénomènes de transfert, soit en phase liquide : la température a alors moins d'influence et l'énergie d'activation est de l'ordre de 5 à 17 kJ/mol ; soit à travers une couche de produit : les énergies d'activation sont alors plus importantes, de l'ordre de 80 kJ/mol.

La lixiviation est une réaction hétérogène complexée qui a lieu à l'interface solide-liquide, des réactions homogènes se déroulant en solution. Dans un système à trois phases : solide, liquide et gaz, les étapes successives des réactions hétérogènes déterminant la vitesse sont principalement :

- 1) Absorption des réactifs gazeux par la solution : ici absorption d'oxygène par la solution sulfurique,
- 2) Transport des réactifs dissous du cœur de la solution à l'interface solide - solution : l'oxygène arrive à l'interface du sulfure de zinc solide et de la solution sulfurique,
- 3) Adsorption des réactifs à la surface du solide : l'Oxygène est adsorbé sur le sulfure de zinc,
- 4) Réaction de surface,
- 5) Désorption des produits solubles de la surface,
- 6) Transport des produits désorbés dans le cœur de la solution.

La vitesse de l'étape 1 dépend de la solubilité de l'oxygène dans les solutions sulfuriques et de l'efficacité de l'agitation. En présence de sels métallique, la solubilité des gaz, selon BRUHN /66/, est plus faible que dans l'eau seule. Pour une agitation suffisante, la vitesse de dissolution est alors déterminée par les réactions à l'interface solide - liquide.

Dans le cas où la vitesse est déterminée par les étapes de transport des réactifs du cœur de solution vers l'interface des produits de l'interface dans le cœur de la solution, on considère qu'un solide en contact avec un liquide se trouve recouvert par un film stable de liquide à travers lequel les réactifs vont diffuser avant d'arriver sur la surface pour réagir. On applique alors le modèle de la couche limite, dans ce cas, en utilisant la première loi de diffusion de FICK, on obtient :

$$Dn/dt = -D_1 A dC/dx \dots\dots\dots E-I-2$$

Dn : quantité de substances qui diffusent pendant le temps dt à travers une section A d'une région de haute concentration vers une région de faible concentration.

dC/dx : gradient de concentration dans la direction de diffusion.

D_1 : coefficient de diffusion de la substance.

La vitesse de dissolution est donc proportionnelle à la surface offerte à la réaction, à la différence de concentration $|C - C_0|$ et au coefficient de diffusion D_1 .

I-3-2- Phénomènes de contrôle cinétique à l'interface :

Dans le cas de réaction hétérogène, les réactions peuvent être contrôlées soit par les phénomènes de diffusion, soit par les réactions chimiques, soit par un processus intermédiaire. On considère que la dissolution d'un élément solide intervient de façon homogène sur toute la surface exposée et totale jusqu'à un noyau exempt de toute attaque, le solide étant initialement non poreux. D'autre part on suppose que la quantité de réactif consommée, au cours de la réaction, est négligeable par rapport à la concentration initiale des réactions contrôlées chimiquement :

La vitesse de la réaction chimique est plus lente que la vitesse de diffusion des réactifs :

$$Dn/dt = -K_c \cdot A \cdot C_i^a \dots\dots\dots E-I-3$$

a est l'ordre de la réaction.

Les réactions contrôlées chimiquement sont plus influencées par la température qu'une cinétique réglée par une diffusion en phase liquide.

a) Dans le cas où les deux vitesses précédentes sont voisines :

Un gradient de concentration existe à travers la couche limite :

$$Dn/dt = -k_l \cdot A(C - C_i) = -k_c \cdot A \cdot C_i^a \dots\dots\dots E-I-4$$

Dans le cas où $a=1$ il vient :

$$C_i = k_l / (k_l + k_c) \dots\dots\dots E-I-5$$

et en reportant dans l'équation (E-I-2)

$$Dn/dt = -k_l k_c / (k_l + k_c) A C = -k A C \dots\dots\dots E-I-6$$

Si $K_c \ll K_l$ alors $k = k_c$ et la réaction est contrôlée par la réaction chimique.

Si $k_l \ll k_c$ alors $k = k_l = D_l / \delta$ et la réaction est contrôlée par la diffusion à travers une couche de liquide.

La vitesse de dissolution est proportionnelle à la vitesse d'agitation V_a jusqu'à un palier au-delà duquel la vitesse d'agitation n'a plus d'influence sur la dissolution :

$$Dn/dt = (V_a)^a \text{ avec } a < 1$$

b) Diffusion de réactif dans la phase aqueuse à la surface du solide attaqué :

La diffusion est un phénomène qui tend à homogénéiser les concentrations à l'intérieur d'une phase. L'épaisseur σ de couche limite diminue lorsque la vitesse d'agitation augmente. Ce processus est prépondérant lorsque la réaction chimique à l'interface est plus rapide que la vitesse de diffusion des réactifs à l'interface :

$$dn/dt = -(D_l / \sigma \delta) (A / \sigma) (C - C_i) \quad C_i = 0$$

$$\text{et donc } dn/dt = -k_l A C \dots\dots\dots E-I-7$$

c) Diffusion à travers une couche de produit :

Si un produit solide est formé par la réaction, la vitesse de la réaction peut dépendre de la porosité du produit formé. Lorsque le produit est non-poreux les réactifs doivent d'abord diffuser à travers la couche non poreuse, et la vitesse en est fortement modifiée. Ce phénomène se produit généralement au cours du lessivage des sulfures. Dans le cas contraire, les réactifs atteignent facilement l'interface et la vitesse de la réaction n'est pas affectée par le revêtement.

Le soufre libéré forme une couche imperméable et adhérente à la surface du sulfure. La cinétique globale d'attaque peut alors être contrôlée par la diffusion d'une espèce à travers cette couche de produit.

il vient : $dn/dt = -(AD_s/\sigma)(\delta C/\delta r)$ E-I-8

Soit r : rayon du noyau inattaqué

r_0 : rayon initial du noyau

D_s est le coefficient de transfert en phase solide et σ est un coefficient stœchiométrique.

Pour une couche de produit insoluble d'épaisseur r_0-r et à l'état stationnaire (dn/dt constant de r à r_0 à t donné) cette équation s'intègre en C et r :

$Dn/dt = -(AD_s/\sigma)r \cdot r_0/(r_0-r)$ E-I-9

Sachant que la concentration en réactif qui diffuse est nulle à la surface du noyau inattaqué et constante dans la zone mélange au cours de la réaction. En exprimant a en fonction de r et du volume molaire apparent V^* du réactifs solide, il vient :

$dr/dt = -(V^*D_s/\sigma)C_m r_0/(r(r_0-r))$ E-I-10

Le taux de dissolution α étant exprimé en fonction du rayon de la particule suivant $\alpha = 1 - r^3/r_0^3$, l'intégration de cette équation donne :

$1 - (2/3) \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = 2(V^*/\sigma)D_s(C_m/r_0^2)t$ E-I-11

d) Modèles mixtes :

Les phénomènes précités s'unissent souvent pour imposer une cinétique, ou agissant individuellement dans des domaines de température ou de taux de dissolution voisins. Les modèles mixtes essaient donc de tenir compte simultanément des trois étapes décrites en les représentant par une réaction globale (WADSWORTH et al).

Les trois étapes peuvent s'écrire sous les formes suivantes :

$$dn/dt = -(4\pi r_0^2 / \sigma) D_l (C_m - C_s') / \delta \dots\dots\dots E-I-12$$

pour la diffusion à travers une couche limite de liquide d'épaisseur δ

$$dn/dt = -(4\pi r r_0 / \sigma) D_s (C_s' - C_s) / (r_0 - r) \dots\dots\dots E-I-13$$

pour la diffusion à travers une couche de produit d'épaisseur $r_0 - r$:

$$dn/dt = 4\pi r^2 k_c C_s \dots\dots\dots E-I-14$$

pour la réaction chimique de surface d'ordre un par rapport à un réactif.

n : nombre de mole de métal dissous

r : rayon du noyau inattaqué des particules assimilées à des sphères à l'instant t

r_0 : rayon initial

D_l coefficient de diffusion en phase liquide du réactif dont le transfert gouverne la cinétique.

D_s coefficient de transfert en phase solide

K_c constante cinétique de la réaction chimique.

C_s concentration du réactif à la surface du noyau inattaqué

C_s' concentration du réactif à la surface externe de la particule

C_m concentration du réactif dans la zone de mélange qui est supposée constante au cours de la réaction.

Par éliminations des concentrations aux interfaces C_s et C_s' qui sont inconnues, la combinaison de ces trois relations donne :

$$Dn/dt = -4\pi r_0^2 D_l C_m / (r \delta [1 + r_0 (r_0 - r) / (\sigma r D_s) + D_s r_0^2 / (\sigma \delta k_c r^2)]) \dots\dots\dots E-I-15$$

Le rayon r du noyau inattaqué est alors remplacé par le taux de dissolution α . L'intégration de cette relation en t et α conduit à l'équation du modèle mixte :

$$\sigma\delta / D_l + (3\sigma r_0 / 2D_s) [1 - 2\alpha / 3 - (1-\alpha)^{2/3}] + (1/k_c)(1 - (1-\alpha)^{1/3}) = (3CV^* / r_0)t \quad \dots\dots\dots E-I-16$$

On élimine la diffusion à travers une couche limite de liquide comme facteur déterminant du contrôle cinétique en se situant dans une zone d'agitation où on minimise ses effets. Les deux étapes caractéristiques des contrôles mixtes sont alors la diffusion à travers une couche de produit insoluble, si elle existe, et la réaction chimique.

Un tel modèle a été appliqué notamment pour l'étude de la dissolution de la chalcopryrite par de l'oxygène dissous en milieu sulfurique (BAUR et al.) ou sans oxygène en milieu chlorure (BONAN), ou encor pour la lixiviation de la galène (MORIN).

Ce modèle suppose des minerais ou des poudres de granulométries bien définies. Des observations au microscope électronique à balayage ont montré que les particules des sulfures de zinc employés dans cette étude n'ont pas une granulométrie bien définie. Le diamètre initial des particules varie de quelques microns à une centaine, un tamisage est très difficile, les grains ayant tendance à s'agglomérer entre eux. D'autre part, les meilleures précisions sont obtenues lorsque le minerai peut être dissous de façon plus importante ce qui n'est pas le cas des dissolutions de cette étude. Ce modèle ne sera donc pas appliqué ici.

Le processus de dissolution d'un grain pris séparément correspond cependant à des mécanismes analogues à ceux décrits ici. Le solide est représenté par le sulfure de zinc, le gaz actif dissous en phase aqueuse par l'oxygène mais aussi par l'hydrogène sulfuré en tant que produit de la réaction, le liquide est la phase aqueuse sulfurique, la couche de produit enrobant le noyau inattaqué est le soufre liquide. L'azote présent dans la phase aqueuse est inerte du point de vue réactionnel.

I-3-3- Influence de la géométrie

Dans le cas d'un solide de grains de forme et de taille identique, la vitesse de dissolution, dans une solution à acidité constante par exemple, peut s'exprimer en fonction de la surface A du solide :

$$V_r = -dM/dt = K.A.C \dots\dots\dots E-I-17$$

Si les divers paramètres (pression, température, agitation ...) sont constants dans le temps, l'évolution cinétique de la dissolution est régie par la loi de variation de l'aire du solide. D'une manière générale, les grains sont répartis en trois catégories suivant leurs formes :

- a. grain en forme de disque lamelle
- b. grains sphériques
- c. grains cylindriques ou en forme de fil

a. Grains sphériques :

Ces grains correspondent à des sphères ou des solides circonscriptibles à une tels les polyèdres réguliers parmi lesquels le cube et le cylindre de hauteur égale au diamètre de base. Dans ce cas, la constante de la vitesse d'avance de l'interface réactionnelle se traduit sensiblement par une réduction homothétique (conservation de la forme géométrique du solide) à la vitesse constante, la surface décroît avec le temps.

L'intégration de l'équation 1 conduit alors à la relation :

$$3(M_0^{1/3} - M^{1/3}) = K'.t \dots\dots\dots E-I-18$$

avec $K' = K.4\pi(3/(4\pi\rho))^{2/3}$

ρ masse volumique du solide.

b. Grain en forme de disque lamelle

Les grains sont supposés ici cylindriques et de faible hauteur devant le diamètre des bases

Des grains en forme de lamelle, la surface pratiquement constante pendant la réaction.
L'intégration de l'équation 1 donne alors

$$M_0 - M = K.A.C.t \dots\dots\dots E-I-19$$

M_0 étant la masse de solide à l'instant initial.

c. Grains cylindriques ou en forme de fil :

Les grains sont supposés ici cylindriques et de grande longueur devant le diamètre moyen.
L'intégration de l'équation 1 conduit ici à :

$$2(M_0^{1/2} - M^{1/2}) = K'' . x \dots\dots\dots E-I-20$$

avec $K'' = 2K(JIL / \rho)^{2/2}$

L longueur moyenne des grains.

d. Expression générale de l'équation cinétique en fonction de la forme des grains :

La participation de géométrie des grains à la cinétique de dissolution peut se traduire par la relation générale :

$$(M_0)^n - (M)^n = a.t \dots\dots\dots E-I-21$$

a est une constante

n a les valeurs suivantes par des formes idéales de grains :

1 pour un disque ou une lamelle mince

2 pour une sphère

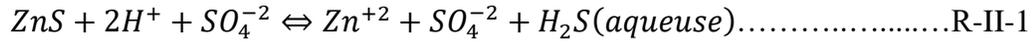
3 pour un cylindre ou un fil.

Des exposants de valeurs intermédiaires peuvent traduire des formes de grains intermédiaires entre les trois formes étudiées

CHAPITRE II
MODÈLE
THERMODYNAMIQUE

II.1. Etude de la réaction de dissolution de la sphalérite en l'absence d'oxygène

En l'absence d'oxygène, la réaction de dissolution de la sphalérite dans une solution aqueuse d'acide sulfurique est:



La constante d'équilibre de la réaction (1) est égale à :

$$K_{a(1)} = \frac{a_{Zn^{+2}} \bullet a_{H_2S(aqueuse)}}{a_{H^2} \bullet a_{ZnS}} = \dots\dots\dots E- II-1a$$

avec *a* l'activité des corps considérés.

Puisque la sphalérite est sous forme solide, son activité est égale à 1.

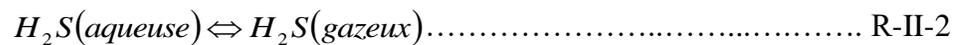
En faisant intervenir les coefficients d'activité, il vient pour la constante $K_{a(1)}$:

$$K_{a(1)} = \frac{([Zn^{+2}])([H_2S(aqueuse)])}{([H^+]^2)} \bullet \frac{\gamma_{Zn^{+2}} \bullet \gamma_{H_2S}}{\gamma_{H^2}} \dots\dots\dots E- II-1b$$

Avec

- γ : coefficient d'activité du corps considéré
- [] : Concentration du corps considéré.

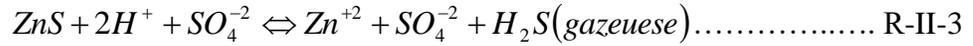
La réaction (R-II-2) correspond à l'équilibre d'absorption de l'hydrogène sulfuré entre la phase aqueuse et la phase gazeuse :



La constante d'équilibre de cette réaction s'écrit donc :

$$K_{a(2)} = \frac{a_{H_2S(gazeuse)}}{a_{H_2S(aqueuse)}} \dots\dots\dots E- II-2$$

En sommant les équations des réactions (R-II-1) et (R-II-2), on obtient l'équation de réaction :



Dont la constante d'équilibre est :

$$K_{a(3)} = \frac{a_{Zn^{+2}} \bullet a_{H_2S(gazeuse)}}{a_{H^2} \bullet a_{ZnS}} \dots\dots\dots E- II-3$$

Les coefficients d'activité ont été déterminés en exploitant les grandeurs thermodynamiques des électrolytes données par PITZER et ses collaborateurs.

II.2. Modèle thermodynamique

Les électrolytes jouent un rôle important dans beaucoup d'applications qui se produisent typiquement dans les domaines de la lixiviation des minerais, dans les domaines de la corrosion, de la lutte contre la pollution de l'eau, la transformation des produits alimentaires, et le traitement de pétrole. Des tentatives nombreuses ont été faites pour développer des modèles pour représenter les propriétés thermodynamiques des solutions d'électrolytes.

Pitzer et al. [72-77] Ont développé un modèle de calcul des propriétés des électrolytes à partir d'une analyse améliorée du modèle de DEBYE HUCKEL et de modèles semi numériques. Ce modèle relie les forces intermoléculaires et la distribution des ions à la pression osmotique et tient compte de l'influence des forces à courte distance dans les interactions binaires. Les équations obtenues ressemblent à celles de GUGGENHEIM.

Il est bien connu que beaucoup de propriétés thermodynamiques peuvent être déduites de l'équation d'énergie d'excès de Gibbs. L'équation générale pour cette énergie d'excès est la suivante :

$$\frac{G^E}{M_w n_w RT} = f(I) + \sum_i \sum_j \lambda_{ij}(I) m_i m_j + \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{ijk} m_i m_j m_k \dots\dots E- II-4$$

Où encore : $G^{ex} = n_w v_m RT (1 - \zeta + \ln \gamma^{\pm}) \dots\dots\dots E- II-5$

Avec

- G^E : énergie d'excès de Gibbs (J)
- R : constante des gaz parfaits ;
- T : température absolue (K)
- n_w : nombre de moles de solvant
- n_i, n_j, n_k : moles de soluté i,j,k
- M_w : masse moléculaire du solvant
- $f(I)$: terme décrivant l'effet des forces électrostatiques (coulombiennes) à longue distance entre les ions comme une fonction de la température. Cette fonction tient compte des effets de sphère dure de la théorie de Debye-Hückel. Elle est exprimée en fonction de la force ionique I:

$$f(I) = -A^{\varphi} \left(\frac{4I}{b_p} \right) [\ln(1 + b_p \sqrt{I})] \dots\dots\dots E- II-6$$

avec

- b_p : paramètre ajustable, qui a été optimisé et pris égal à $1,2 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ pour toutes les températures et tous les solutés. Il est théoriquement relié à la distance à partir de laquelle les importantes forces répulsives ion-ion marquent leurs effets.

- A^{ζ} : constante usuelle de Debye-Hückel pour le calcul du coefficient osmotique, son expression générale est : $A^{\zeta} = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_0 P_w}{1000} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{e^2}{DkT} \right)^{\frac{3}{2}} \dots\dots\dots E- II-7$

avec

- N_0 : nombre d'Avogadro
- P_w : masse volumique du solvant
- D : constante diélectrique statique de l'eau pure
- K : constante de BOLTZMANN

La figure (II-1) donne les valeurs de A^ζ fournies par PITZER pour des températures comprises entre 0 et 250°C.

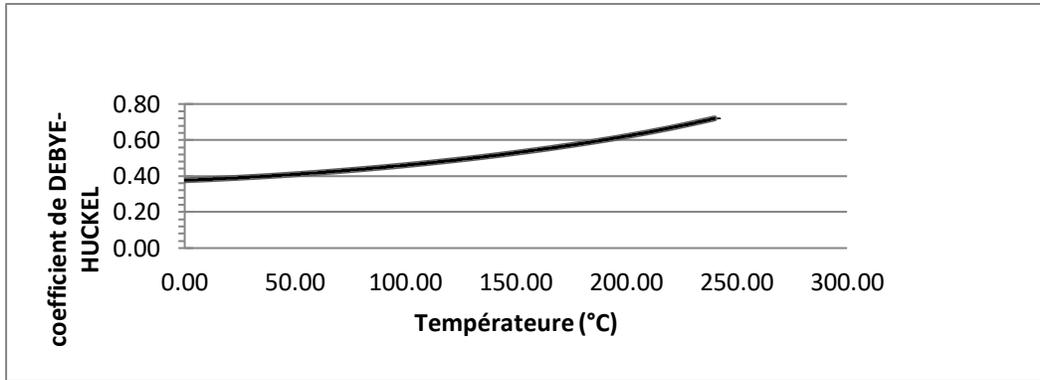


Figure (II-1) Paramètre de DEBYE-HUCKEL pour le calcul du coefficient osmotique en fonction de la température.

Une régression polynomiale de degré 4 permet de représenter A^ζ en fonction de la température en degré Celsius « figure (II-1) »

$$A^\zeta = 3,7965 \cdot 10^{-1} + 4,4197 \cdot 10^{-4} \theta + 4,6967 \cdot 10^{-6} \theta^2 - 1,778 \cdot 10^{-8} \theta^3 + 3,8858 \cdot 10^{-11} \theta^4 \dots\dots\dots \text{E- II-8}$$

Avec $R^2 = 1$

- v: nombre d’ions en solution
- m: molalité de l’espèce considérée
- ζ :coefficient osmotique
- γ^\pm : coefficient d’activité moyen
- $\lambda_{ij}(I)$: est terme incluant des coefficients du second ordre β_{ij} assimilés à des

coefficients du viriel du second ordre, pour décrire les effets des forces à courte distance entre les ions i et j (kg/mol). Ce paramètre est déterminé de façon différente en fonction des paires électrolytiques et son expression a été bien établie [74-77] :

- pour des électrolytes 1-n (1-1, 1-2, 2-1, etc) :

$$\lambda_{ij} = \beta_{ij}^{(0)} + \frac{2\beta_{ij}^{(1)}}{\alpha_1^2 I} [1 - (1 + \alpha_1 \sqrt{I})e^{(-\alpha_1 \sqrt{I})}] \dots\dots\dots \text{E- II-9}$$

$\alpha_1 = 2$ pour la plupart des électrolytes sauf pour les électrolytes 2-2 .

- pour des électrolytes 2-2 :

$$\lambda_{ij} = \beta_{ij}^{(0)} + \frac{2\beta_{ij}^{(2)}}{\alpha_2^2 I} [1 - (1 + \alpha_2 \sqrt{I})e^{-\alpha_2 \sqrt{I}}] + \frac{2\beta_{ij}^{(3)}}{\alpha_3^2 I} [1 - (1 + \alpha_3 \sqrt{I})e^{-\alpha_3 \sqrt{I}}] \dots \dots \dots \text{E- II-10}$$

Avec $\alpha_2 = 12$ et $\alpha_3 = 1,4$

Les propriétés de ces coefficients du viriel du second ordre sont les suivantes :

- $\beta_{ij} = \beta_{ji}$;
- $\beta_{ij} = \beta_{ji} = 0$ si i et j sont des ions de même signe. Cette hypothèse peut être justifiée par le fait que les forces de répulsion de Coulomb entre ions de même signe empêchent les interactions entre ions ;

- μ_{ijk} : est un terme décrivant les interactions triples entre les espèces i, j et k (kg²/mole). L'influence de la force ionique sur ce terme est négligée et $\mu_{ijk} = 0$ si i, j, k sont trois espèces de même signe. Ce terme peut devenir important pour des concentrations élevées.

Les coefficients λ_{ij} et μ_{ijk} sont analogues à des seconds et troisièmes coefficients du viriel car ils représentent les effets des forces à courte distance entre respectivement 2 et 3 ions. Ces paramètres ajustables sont spécifiques pour chaque sel et ils sont obtenus par une méthode des moindres carrés sur les coefficients osmotiques et les coefficients d'activité pour des électrolytes aqueux. Tous ces paramètres sont dépendants de la température.

Pitzer suppose que les matrices λ_{ij} et μ_{ijk} sont symétriques c'est-à-dire que $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$ et $\mu_{ijk} = \mu_{ikj} = \mu_{jik}$.

La dérivée partielle de G^E par rapport à n_i donne l'expression de coefficient d'activité γ_i :

$$\ln \gamma_i = \frac{\delta \left(\frac{G^E}{RT} \right)_{T,P,n_{i \neq j}}}{\delta n_i} = \frac{z_i^2}{2} \frac{df(I)}{dI} + 2 \sum_j \lambda_{ij} m_j + \frac{z_i^2}{2} \sum_j \sum_k \frac{d\lambda_{jk}}{dI} m_j m_k + 3 \sum_j \sum_k \mu_{ijk} m_j m_k \dots \dots \dots \text{E-II-11}$$

Dans laquelle

• la fonction $\frac{df(I)}{dI}$, dérivée de l'expression (E- II-6), est une fonction de la force ionique [74,77] :

$$f' = \frac{df(I)}{dI} = -2A^\varphi \left[\frac{\sqrt{I}}{1+b_p\sqrt{I}} + \frac{2}{b_p} \ln(1 + b_p\sqrt{I}) \right] \dots\dots\dots \text{E-II-12}$$

$\frac{d\lambda_{jk}}{dI} = \lambda'_{ij}$ est calculé en prenant les dérivées appropriées de (E- II-9) et (E- II-10) :

Pour des électrolytes 1-n (1-1, 1-2, 2-1, etc)

$$\lambda'_{ij} = \frac{2\beta_{ij}^{(1)}}{4I^2} [-1 + (1 + 2\sqrt{I} + 2I)e^{(-2\sqrt{I})}] \dots\dots\dots \text{E-II-13}$$

Pour des électrolytes 2-2

$$\lambda'_{ij} = \frac{2\beta_{ij}^{(2)}}{\alpha_2^2 I^2} [-1 + (1 + \alpha_2\sqrt{I} + 72I)e^{(-\alpha_2\sqrt{I})}] + \frac{2\beta_{ij}^{(3)}}{\alpha_3^2 I^2} [-1 + (1 + \alpha_3\sqrt{I} + \frac{\alpha_3^2}{2}I)e^{(-\alpha_3\sqrt{I})}] \text{E-II-14}$$

Les paramètres d'interaction binaire β_{ij} , sont des valeurs empiriques et ajustables qui dépendent du système étudié.

A l'électrolyse neutre MX de type 1-1,2-1,3-1 ou k-1 (par exemple NaCl, BaCl₂, AlCl₃ ou ThCl₄) en présence d'autres électrolytes, correspond la relation suivante :

$$\ln \gamma_{MX} = \nu^{1-} (\nu_M \ln \gamma_M + \nu_X \ln \gamma_X) = \left(\frac{|Z_M Z_X|}{2} \right) f' + \left(\frac{2}{\gamma} \sum_j m_j (\nu_M \lambda_{Mj} + \nu_X \lambda_{jX}) + \sum_{ij} m_j m_k \left[\left(\frac{|Z_M Z_X|}{2} \right) (\lambda_{jk})' + 3(\nu_M \mu_{Mjk} + \nu_X \mu_{jKX}) \right] \right) \dots\dots\dots \text{E-II-15}$$

ν_M, ν_X : nombres d'ions M,X dans le sel neutre

Z_M, Z_X : charges des ions M et X

$$\nu = \nu_M + \nu_X$$

L'exploitation de cette relation est possible grâce aux transformations apportées par les quantités observables suivantes :

$$F = \frac{1}{2f'} = -A^\zeta \left[\frac{I^\pm}{1 + b_p I^\pm} + \frac{2}{b_p} \ln(1 + b_p I^\pm) \right] \dots\dots\dots \text{E-II-16}$$

$$B_{MX} = \lambda_{MX} + \left| \frac{Z_X}{2Z_M} \right| \lambda_{MM} + \left| \frac{Z_M}{2Z_X} \right| \lambda_{XX} = B_{MX}^{(0)} + \frac{2B_{MX}^{(1)}}{\alpha^2 I} [1 - (1 + \alpha I^\pm) \exp(-\alpha I^\pm)] \dots\dots\dots \text{E-II-17}$$

$$\begin{aligned} (B_{MX})' &= (\lambda_{MX})' + \left| \frac{Z_X}{2Z_M} \right| (\lambda_{MM})' + \left| \frac{Z_M}{2Z_X} \right| (\lambda_{XX})' \\ &= \frac{2B_{MX}^{(1)}}{\alpha^2 I^2} \left[-1 + (1 + \alpha I^\pm + \frac{1}{2\alpha^2 I}) \exp(-\alpha I^\pm) \right] \dots\dots\dots \text{E-II-18} \end{aligned}$$

et $C_{MX} = \frac{C_{MX}^\zeta}{2|Z_M Z_X|^\pm} \dots\dots\dots \text{E-II-19}$

$B_{MX}^{(0)}$, $B_{MX}^{(1)}$ sont des termes constantes pour un coefficient D et une température T donnés et tiennent compte des interactions à courte distance entre les paires d'ions M-X, M-M et X-X, et des forces indirectes avec le solvant.

C_{MX}^ζ est un coefficient qui traduit les interactions entre trois ions, son importance est significative aux fortes concentrations.

Dans le cas des électrolytes de type 2-2 , :

$$\begin{aligned} B_{MX} &= B_{MX}^{(0)} + \frac{2B_{MX}^{(1)}}{(\alpha_2 I)} [1 - (1 + \alpha_2 I^\pm) \exp(-\alpha_2 I^\pm)] \\ &+ \frac{2B_{MX}^{(2)}}{(\alpha_3 I)} [1 - (1 + \alpha_3 I^\pm) \exp(-\alpha_3 I^\pm)] \dots\dots\dots \text{E-II-20} \end{aligned}$$

Fürst et Renon [78] proposent l'expression suivante, plus complète, comme équation « étendue » de Pitzer pour l'énergie d'excès de Gibbs :

$$\frac{G^E}{M_w n_w RT} = f(I) + \sum_i \sum_j \lambda_{ij}(I) m_i m_j + \sum_i \sum_j \theta_{ij} m_i m_j + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (\sum_k m_k |z_k|) C_{ij} m_i m_j + \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{ijk} m_i m_j m_k \dots \dots \dots E-II-21$$

Dans cette équation, les paramètres du second-ordre sont écrits

- λ_{ij} si i et j sont deux ions de signes différents ;
- θ_{ij} si i et j sont des ions de même signe.

Les paramètres du troisième ordre :

- C_{ij} sont écrits uniquement pour deux ions de signes différents et traduisent des interactions entre un ion i et deux ions j ou entre deux ions j et un ion i ;

μ_{ijk} sont écrits pour trois ions différents avec $\mu_{ijk} = \mu_{kij} = \mu_{jki}$ et $\mu_{ikk} = 0$.

Toutes les matrices des paramètres λ_{ij} , C_{ij} , θ_{ij} et μ_{ijk} sont symétriques.

Seuls les paramètres λ_{ij} et C_{ij} peuvent être obtenus à partir des données sur des systèmes binaires. La détermination de θ_{ij} et μ_{ijk} est réalisée à partir de données sur des systèmes incluant une solution de deux ou plusieurs électrolytes.

Deux hypothèses simplificatrices de Pitzer ont été retenues à savoir :

- seul le paramètre λ_{ij} dépend de la force ionique ;
- $\mu_{ijk} = 0$ si i, j, k sont trois espèces de même signe.

La dérivée partielle de l'expression pour GE conduit à l'expression suivante du coefficient d'activité des ions :

$$\ln \gamma_i = \frac{\delta \left(\frac{G^E}{RT} \right)_{T,P,n_i \neq j}}{\delta n_i} = \frac{z_i^2}{2} \frac{df(I)}{dI} + 2 \sum_j \lambda_{ij} m_j + \frac{z_i^2}{2} \sum_j \sum_k \frac{d\lambda_{jk}}{dI} m_j m_k + 2 \sum_j \theta_{ij} m_j + \frac{|z_i|}{2} \sum_j \sum_k C_{ijk} m_j m_k + \sum_j (\sum_k m_{k|z_k|}) C_{ij} m_i + 3 \sum_j \sum_k \mu_{ijk} m_j m_k \dots \text{E-II-22}$$

Puisqu'on néglige la dépendance par rapport à la force ionique des paramètres θ_{ij} et μ_{ijk} alors les deux dérivées $\dot{\theta} = \frac{d\theta}{dI}$ et $\dot{\mu} = \frac{d\mu}{dI}$ sont nulles.

La fonction $\hat{f} = \frac{df(I)}{dI}$ est présentée en (E-II-12) et les paramètres $\lambda_{ij}, \dot{\lambda}_{ij} = \frac{d\lambda_{ij}}{dI}$ sont définis précédemment ;

le terme C_{ij} est défini par : $C_{ij} = \frac{C_{ij}^\Phi}{2\sqrt{|z_i z_j|}} \dots \text{E-II-23}$

- C_{ij}^Φ est un paramètre ajustable.

Ces paramètres C_{ij}^Φ , dépendant d'interactions triples, sont importants uniquement pour les hautes concentrations (habituellement supérieures à 2 mol/kg) [79] des règles de mélange régissent les paramètres ternaires [80]

$$\mu_{ijk} = \frac{1}{2} (\mu_{ijj} + \mu_{ikk}) \dots \text{E-II-24}$$

$$\mu_{ijj} = \mu_{ijj} \dots \text{E-II-25}$$

Ces valeurs de μ_{ijj} et μ_{ijk} sont reliées aux paramètres C_{ij}^Φ par les relations suivantes :

- Pour un sel 1-1 : $(\mu_{ijj} + \mu_{ijj}) = \frac{1}{3} C_{ij}^\Phi \dots \text{E-II-26}$

- pour un sel 1-2 : $(2 \mu_{ijj} + \mu_{ijj}) = \frac{\sqrt{2}}{3} C_{ij}^\Phi \dots \text{E-II-27}$

Il faut remarquer que pour des solutions multi-électrolytiques, certains auteurs [79] ont prouvé que les paramètres θ_{ij} et μ_{ijk} ont un très faible effet (inférieur à 3 %) sur la valeur de l'énergie d'excès de Gibbs et par conséquent sur les valeurs des coefficients d'activité.

Dans des systèmes électrolytiques avec des solutés moléculaires, les seconds et troisièmes coefficients de viriel intervenant dans l'équation de base de Pitzer, doivent être considérés pour les interactions molécule-ion et molécule-molécule.

Les extensions suivantes des paramètres d'interaction de Pitzer sont réalisées :

- les paramètres du second-ordre λ_{ij} et doivent inclure les interactions molécule-molécule et molécule-ion ;
- les paramètres du troisième ordre μ_{ijk} sont étendus aux interactions molécule-molécule-molécule.

L'expression générale du coefficient d'activité pour un mélange d'électrolytes tel que celui qui est étudié ici avec H₂SO₄-ZnSO₄ donc :

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_{MX} = & |Z_M Z_X| f^\gamma + 2 \left(\frac{V_M}{V} \right) \sum_a m_a [B_{Ma} + (\sum m_z) C_{Ma} + \left(\frac{V_X}{V_M} \right) \theta_{Xa}] \\
 & + 2 \left(\frac{V_X}{V} \right) \sum_c m_c [B_{cX} + (\sum m_z) C_{cX} + \left(\frac{V_M}{V_X} \right) \theta_{MC}] + \\
 & \sum_c \sum_a m_c m_a (|Z_M Z_X| (B_{Ca})^\gamma + v^{-1} [2v_M Z_M C_{Ca} + v_M \psi_{MCa} + v_X \psi_{CaX}]) \dots\dots\dots \text{E-II-28} \\
 & + \frac{1}{2} \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \left[\left(\frac{V_X}{V} \right) \psi_{cc'X} + |Z_M Z_X| (\theta_{cc'})^\gamma \right] + \\
 & \frac{1}{2} \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \left[\left(\frac{V_M}{V} \right) \psi_{Maa'} + |Z_M Z_X| (\theta_{aa'})^\gamma \right]
 \end{aligned}$$

c et c' sont des indices représentant tous les cations

a et a' sont des indices représentant tous les anions

ψ et θ sont des paramètres ayant un très faible effet, ils sont négligés.

CHAPITRE III

RÉSULTATS NUMÉRIQUES ET INTERPRÉTATIONS

III.1. Etude d'une solution aqueuse d'acide sulfurique en présence de la blende

Les principales espèces ioniques réagissant en solution soient H^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-} et Zn^{+2}

La force ionique est donnée par la formule suivant :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2 = \frac{1}{2} m_H + \frac{1}{2} m_1 + \frac{1}{2} m_2 + \frac{1}{2} m_{Zn} \dots\dots\dots E-III-1$$

La concentration des ions sulfates en solution est $m = m_1 + m_2$:

d'où $m_1 = m - m_2 \dots\dots\dots E-III-2$

La neutralité électrique de la solution $m_H = m_1 + 2m_2$:

d'où $2m_2 = m_H - m_1 \dots\dots\dots E-III-3$

avec

m_{Zn} : molalité en ions Zinc

m_1 : molalité en HSO_4^-

m_2 : molalité en SO_4^{2-}

D'après les équations (E-III-2) et (E-III-3)

$$2m_1 = 2m - 2m_2 = 2m - m_H + m_1$$

d'où $m_1 = 2m - m_H$

et $m_2 = -m + m_H$

On remplace m_1 et m_2 dans (E-III-1) on obtient :

$$I = 2m_H - m + 2m_{Zn} \dots\dots\dots E-III-4$$

La neutralité électrique de la solution se traduit par

$$\sum m = m_H + 2m_{Zn} = m_1 + m_2 \dots\dots\dots E-III-5$$

En applique l'équation générale de Pitzer à ce système

On pose $M=H^+ \quad Z_M=1 ; \nu_M=2$

$X=SO_4^{-2} \quad Z_X=1 ; \nu_X=1$

$$\nu = \nu_M + \nu_X = 3$$

Les indices seront :

Zn^{+2} est indicé Zn

H^+ est indicé H

HSO_4^- est indicé 1

SO_4^{-2} est indicé 2

III.1.1 En supposant que l'espèce H_2SO_4 est composée de deux ions H^+ et d'un ion SO_4^- en présence d'ions HSO_4^- et Zn^{+2} .

D'après l'équation (E-III-28)

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{H_2SO_4} = & 2f^\gamma + \frac{4}{3}m_2(B_{H_2} + (m_H + 2m_{Zn})C_{H_2}) + \frac{4}{3}m_1(B_{H_1} + (m_H + 2m_{Zn})C_{H_1}) \\ & + \frac{2}{3}m_{Zn}(B_{Zn_2} + (m_H + 2m_{Zn})C_{Zn_2}) + \frac{2}{3}m_H(B_{H_2} + (m_H + 2m_{Zn})C_{H_2}) \quad \dots E-III-6 \\ & + m_1m_H(2B'_{H_1} + \frac{4}{3}C_{H_1}) + m_2m_H(2B'_{H_1} + \frac{4}{3}C_{H_2}) + m_2m_{Zn}(2B'_{Zn_2} + \frac{4}{3}C_{Zn_2}) \end{aligned}$$

On néglige les coefficients de B'_{Zn_1} et C_{Zn_1} devant les interactions des espèces Zn^{+2} et SO_4^{-2} .

$$B_{H_2} = B_{H_2}^{(0)}; C_{H_2} = 0; B'_{H_2} = 0$$

On obtient l'équation :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{H_2SO_4} = & 2f^\gamma + \frac{4}{3}m_2(B_{H_2}^{(0)} + (m_H + 2m_{Zn})C_{H_2}) + \frac{4}{3}m_1(B_{H_1}) + \\ & \frac{2}{3}m_{Zn}(B_{Zn_2} + (m_H + 2m_{Zn})C_{Zn_2}) + \frac{2}{3}m_H(B_{H_2}^{(0)} + (m_H + 2m_{Zn})C_{H_2}) \dots\dots\dots E-III-7 \\ & + m_1m_H(2B'_{H_1}) + m_2m_H\left(\frac{4}{3}C_{H_2}\right) + m_2m_{Zn}\left(2B'_{Zn_2} + \frac{4}{3}C_{Zn_2}\right) \end{aligned}$$

Donc l'équation (E-II-15) $3 \ln \gamma_{H_2SO_4} = \ln(\gamma_H^2 \gamma_{SO_4})$ nous permet d'écrire l'équation :

$$\begin{aligned} \ln(\gamma_H^2 \gamma_{SO_4}) = & 6f^\gamma + 4m_2(B_{H_2}^{(0)} + (m_H + 2m_{Zn})C_{H_2}) + 4m_1(B_{H_1}) + \\ & 2m_{Zn}(B_{Zn_2} + (m_H + 2m_{Zn})C_{Zn_2}) + 2m_H(B_{H_2}^{(0)} + (m_H + 2m_{Zn})C_{H_2}) \dots\dots E-III-8 \\ & + 6m_1m_H B'_{H_1} + 4m_2m_H C_{H_2} + 6m_2m_{Zn} B'_{Zn_2} + 4m_2m_{Zn} C_{Zn_2} \end{aligned}$$

III.1.2 On considère que l'espèce H₂SO₄ est composée des deux ions H⁺ et SO₄⁻² en présence des ions SO₄⁻² et Zn⁺².

D'après l'équation (E-II-28)

$$\begin{aligned} \ln(\gamma_H \gamma_{HSO_4}) = & 2f^\gamma + 2m_1B_{H_1} + 2m_2(B_{H_2} + (m_H + 2m_{Zn})C_{H_2}) + 2m_H B_{H_1} \\ & + 2m_1m_H B'_{H_1} + 2m_2m_H C_{H_2} + 2m_2m_{Zn}(B'_{Zn_2} + C_{Zn_2}) \dots\dots\dots E-III-9 \end{aligned}$$

En faisant la différence entre (E-III-8) et (E-III-9), on obtient le terme $\ln\left(\frac{\gamma_H \gamma_{SO_4}}{\gamma_{HSO_4}}\right)$ qui est utilisé pour le calcul de la molarité en ions H⁺. Pour toutes les expressions les termes $f^\gamma, A^\gamma, B'_{H_1}, B_{H_1}^{(0)}, B_{H_2}^{(0)}, B_{H_1}^{(1)}, C_{H_2}$ conservent les valeurs indiquées précédemment.

$$\ln\left(\frac{\gamma_H^2 \gamma_{SO_4}}{\gamma_{HSO_4}}\right) = 4f^\gamma + 2m_2(B_{H_2}^{(0)} + (m_H + 2m_{Zn})C_{H_2}) + 2m_1(B_{H_1}) +$$

$$2m_{Zn}(B_{Zn_2} + (m_H + 2m_{Zn})C_{Zn_2}) + 2m_H(B_{H_2}^{(0)} - B_{H_2}^{(1)}) \dots\dots\dots \text{E-III-10}$$

$$+ (m_H + 2m_{Zn})C_{H_2} + 4m_1m_H B'_{H_1} + 2m_2m_H C_{H_2}$$

$$+ 4m_2m_{Zn} B'_{Zn_2} + 2m_2m_{Zn} C_{Zn_2}$$

B_{Zn_2} est une fonction exprimant l'interaction binaire entre les ions Zn^{+2} et les ions sulfatés SO_4^{-2} :

$$B_{Zn_2} = B_{Zn_2}^{(0)} + \frac{2B_{Zn_2}^{(1)}}{\alpha_1^2 I} (1 - (1 + \alpha_1 I^{\frac{1}{2}}) \exp(-\alpha_1 I^{\frac{1}{2}}))$$

$$+ \frac{2B_{Zn_2}^{(2)}}{\alpha_2^2 I} (1 - (1 + \alpha_2 I^{\frac{1}{2}}) \exp(-\alpha_2 I^{\frac{1}{2}})) \dots\dots\dots \text{E-III-11}$$

B'_{Zn_2} est la dérivée de B_{Zn_2} par rapport à la force ionique.

$$B'_{Zn_2} = \frac{2B_{Zn_2}^{(1)}}{\alpha_1^2 I^2} (-1 + (1 + \alpha_1 I^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2} \alpha_1^2 I) \exp(-\alpha_1 I^{\frac{1}{2}}))$$

$$+ \frac{2B_{Zn_2}^{(2)}}{\alpha_2^2 I^2} (-1 + (1 + \alpha_2 I^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2} \alpha_2^2 I) \exp(-\alpha_2 I^{\frac{1}{2}})) \dots\dots\dots \text{E-III-12}$$

Pour l'électrolyte 2-2 qui est le sulfate de Zinc d'ajouté un autre coefficient $B^{(2)}$ par rapport aux expressions analogues valables pour les électrolytes 1-1 et 1-2.

Le terme C_{Zn_2} correspondant aux interactions ternaires est égale à :

$$C_{Zn_2} = \frac{3}{2} C_{Zn_2}^\delta \dots\dots\dots \text{E-III-13}$$

Pitzer et Mayorga [74] donnent les valeurs de ces paramètres à 25°C :

$$B_{Zn_2}^{(0)} = 0,1949, B_{Zn_2}^{(1)} = 2,883, B_{Zn_2}^{(2)} = 32,81 \quad C_{Zn_2}^{\delta} = 0,0290$$

$$\frac{\partial B_{Zn_2}^{(0)}}{\partial T} = -3,68.10^{-3}$$

$$\frac{\partial B_{Zn_2}^{(1)}}{\partial T} = 2,33.10^{-2}$$

$$\frac{\partial B_{Zn_2}^{(2)}}{\partial T} = -3,33.10^{-1}$$

$$\frac{\partial C_{Zn_2}^{\delta}}{\partial T} = 3,97.10^{-3}$$

$\alpha_1=1,4$ dans le cas de $ZnSO_4$

$\alpha_1=2$ dans le cas de H_2SO_4

$\alpha_2=12$ dans tous les cas

Le procédé de calcul est montré sur le schéma 1.

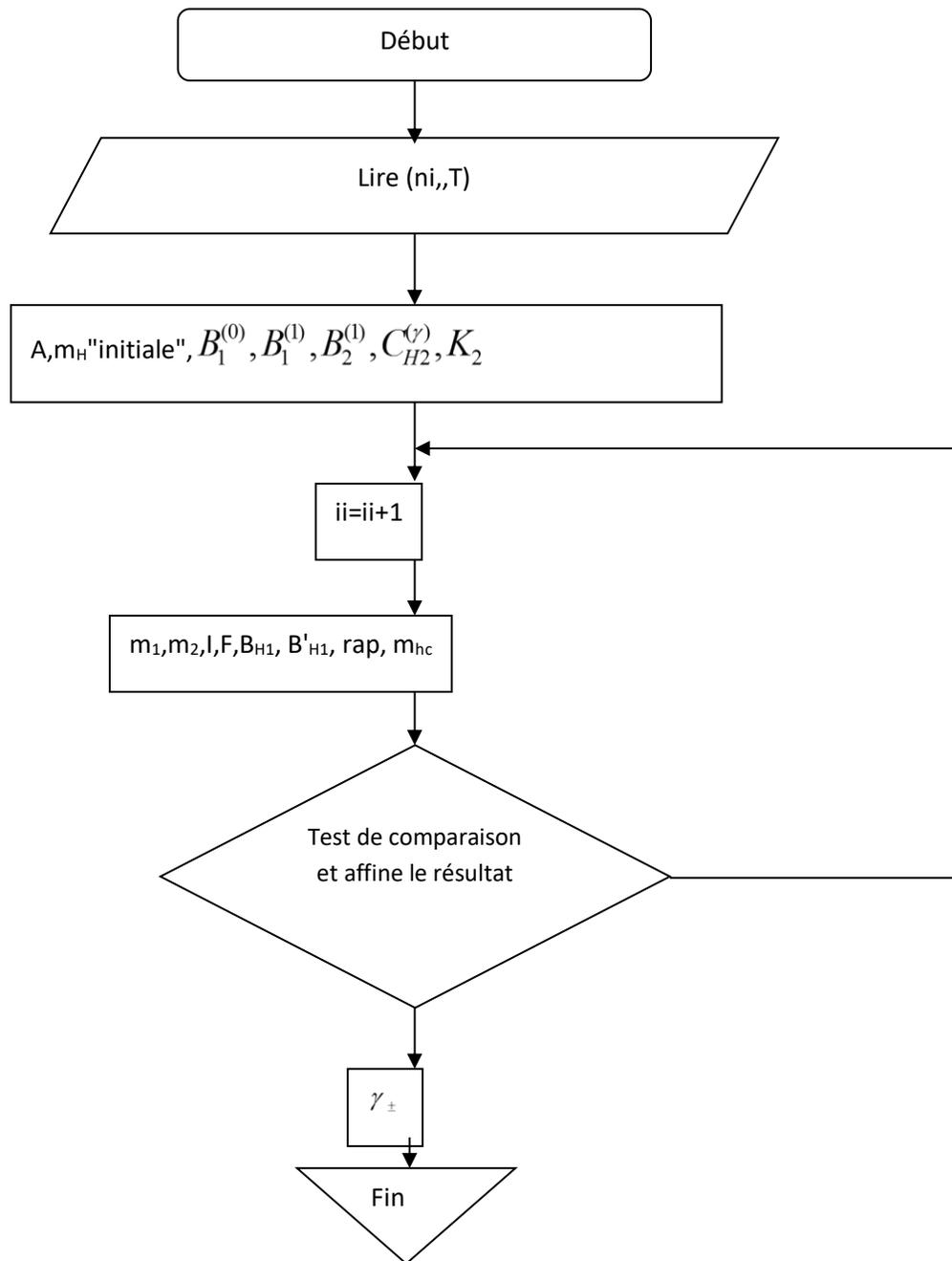


Schéma III.1. Organigramme de calcul

III.1-3- Résultats et commentaires

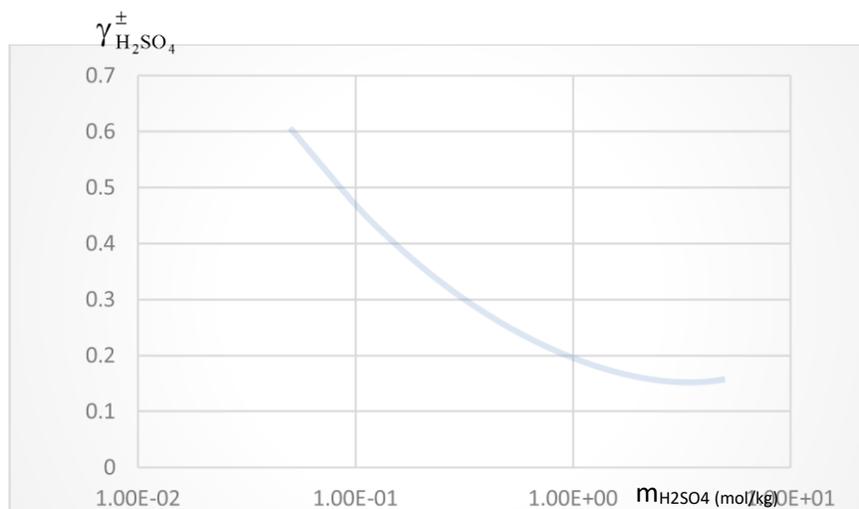


Figure (III.2) coefficient d'activité de l'acide sulfurique en présence du sulfate de zinc en fonction de la molalité en acide sulfurique à 25°C

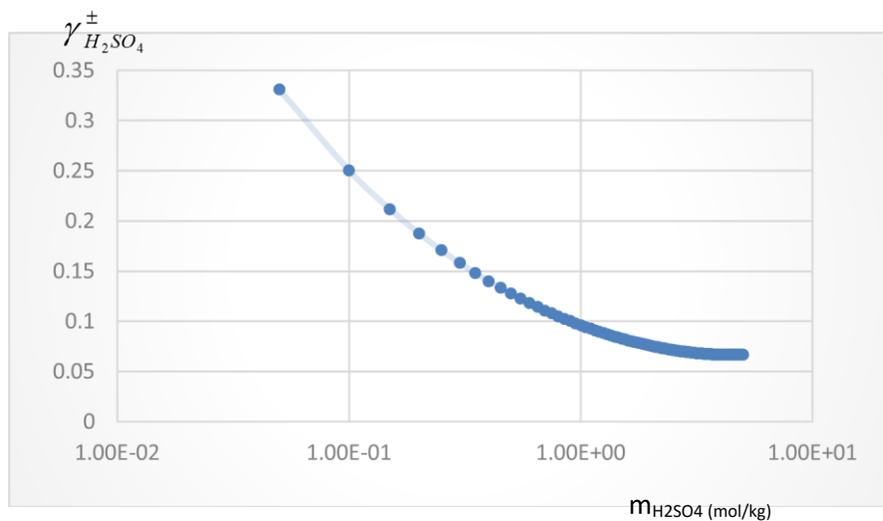


Figure (III.3) coefficient d'activité d'acide sulfurique en présence du sulfate de zinc en fonction de la molalité en acide sulfurique à 100°C

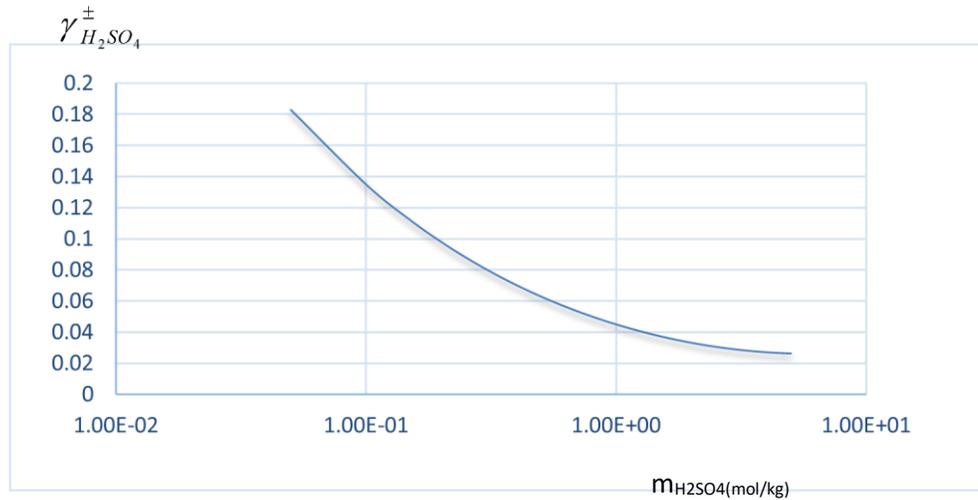


Figure (III.4) coefficient d'activité d'acide sulfurique en présence du sulfate de zinc en fonction de la molalité en acide sulfurique à 200°C

Les courbes donnent le coefficient d'activité de l'acide sulfurique pour des molalités comprises entre 0,01 et 5 mol.kg⁻¹ à 25°C , et des molalités de 0,01 , 0,05, 0,1 mol.Kg⁻¹ en sulfate de Zinc, permet de dire que aux faibles molalités stœchiométriques en acide sulfurique ,la présence de sulfate de zinc influence le coefficient d'activité moyen $\gamma_{H_2SO_4}$ en le minorant.

Les courbes qui correspondent aux températures de 50°C jusqu'à 200°C, montrent que la présence de sulfate de zinc fait diminuer les coefficients d'activité moyen de l'acide sulfurique, quelle que soit la température. Cette influence devient négligeable aux faibles molalités en sulfate de zinc pour des molalités importantes en acide sulfurique.

La variation du coefficient d'activité de l'acide sulfurique en fonction de la température pour des molalités données en sulfate de zinc et en acide sulfurique est comparable à celle obtenue en l'absence de sulfate de zinc.

On peut noter que contrairement à ce qui est observé à 25°C, le coefficient $\gamma_{H_2SO_4}^\pm$ d'une solution sans sulfate de Zinc est supérieur à 190°C, aux coefficients $\gamma_{H_2SO_4}^\pm$ des solutions contenant du sulfate de Zinc.

A partir des courbes des figures (III.2, III.3 et III.4), on déduit les équations qui représente la corrélation entre le coefficient d'activité stœchiométrique de la sphalérite et la température pour différents molalités du sulfate de zinc

Pour $T=25^\circ C, \gamma_{H_2SO_4}^\pm = 0.0022m^6 - 0.0366m^5 + 0.2415m^4 - 0.7924m^3 + 1.3548m^2 - 1.1614m + 0.5779$
 avec $R^2 = 0.969$

Pour $T=100^\circ C, \gamma_{H_2SO_4}^\pm = 0.0013m^6 - 0.0211m^5 + 0.1394m^4 - 0.4564m^3 + 0.7774m^2 - 0.6629m + 0.3129$ avec $R^2 = 0.9685$

Pour $T=200^\circ C, \gamma_{H_2SO_4}^\pm = 0.0007m^6 - 0.0126m^5 + 0.0829m^4 - 0.271m^3 + 0.4604m^2 - 0.3906m + 0.1717$ avec $R^2 = 0.9996$

III.2. Etude d'une solution du sulfate de Zinc

Le sulfate de Zinc est dissocié en solution aqueuse suivant l'équilibre suivant



Avec $K_1 = \frac{(Zn^{2+})(SO_4^{2-})}{(ZnSO_4)} \dots\dots\dots E-III-14$

$$K_1 = \frac{(\alpha C)(\alpha C)}{(1-\alpha C)} = \frac{\alpha^2 C}{(1-\alpha)} = 239,9 \dots\dots\dots E-III-15$$

α : coefficient de dissolution du sulfate de zinc

C : sa concentration

En considérant la concentration maximale en sulfate de Zinc des expériences qui est $C=0,1$
M la résolution de (E-III-15) donne $\alpha=0,9996$

Le sulfate de zinc peut donc être considéré comme totalement dissocié en Zn^{2+} et SO_4^{2-} .

En applique l'équation générale (E-II-28) de Pitzer à ce système

M représente le cation Zn^{2+} d'où $Z_M=2$

X représente l'anion SO_4^{2-} d'où $Z_X=2$

$v_M=1$; $v_X=1$ d'où

$v= v_M + v_X=2$

H^+ sera indicé H

Les indices seront :

Zn^{+2} est indicé Zn

H^+ est indicé H

HSO_4^- est indicé 1

SO_4^{-2} est indicé 2

En l'absence de données, B_{Zn1} sera négligé, d'autre part que $CH_1=0$ et $B'_{H1}=0$. Les autres termes a été défini lors du calcul du coefficient d'activité de l'acide sulfurique en présence de sulfate de zinc.

La neutralité électrique de la solution implique $\sum m = m_H + 2m_{Zn} = 2m_l + m_l \dots$ E-III-16

La réaction(E-II-15) permet d'écrire:

$$\ln \gamma_{ZnSO_4} = \frac{1}{2} \ln[(\gamma_{Zn^{+2}})(\ln \gamma_{SO_4})] \dots\dots\dots E-III-17$$

L'équation de PITZER est donc :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{ZnSO_4} = & |Z_M Z_X| f^\gamma + 2\left(\frac{V_M}{V}\right) m_2 [B_{Zn2} + (m_H + 2m_{Zn}) C_{Zn2}] \\ & + 2\left(\frac{V_M}{V}\right) m_1 [B_{Zn1} + (m_H + 2m_{Zn}) C_{Zn1}] + 2\left(\frac{V_X}{V}\right) m_{Zn} [B_{Zn2} + (m_H + 2m_{Zn}) C_{Zn2}] + \dots\dots\dots E-III-18 \\ & 2\left(\frac{V_X}{V}\right) m_H [B_{H2} + (m_H + 2m_{Zn}) C_{H2}] + m_2 m_{Zn} [|Z_M Z_X| B'_{Zn2} + \left(\frac{1}{V}\right)^2 v_M Z_M C_{Zn2}] \\ & + m_2 m_H [4B'_{H2} + 2C_{H2}] + m_1 m_H [4B'_{H1} + 2C_{H1}] \end{aligned}$$

L'équation (E-III-78) par simplification devient :

$$\begin{aligned} \ln[(\gamma_{Zn^{+2}})(\ln \gamma_{SO_4}) = & 8f^\gamma + 2m_2 [B_{Zn2} + (m_H + 2m_{Zn}) C_{Zn2}] \\ & + 2m_{Zn} [B_{Zn2} + (m_H + 2m_{Zn}) C_{Zn2}] + 2m_H [B_{H2} + (m_H + 2m_{Zn}) C_{H2}] \dots\dots\dots E-III-19 \\ & + 2m_2 m_{Zn} [4B'_{Zn2} + 2C_{Zn2}] + 2m_2 m_H [2C_{H2}] + 2m_1 m_H [4B'_{H1}] \end{aligned}$$

Le coefficient d'activité moyen du Sphalérite sera exprimé sous la forme de l'équation (E-III-20) en développant les termes f^γ , B^γ et C^γ :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{ZnSO_4} = & -4A^\phi \left(\frac{I^{\frac{1}{2}}}{I + bI^{\frac{1}{2}}} + \frac{2}{b} \ln(I + bI^{\frac{1}{2}}) \right) + \frac{3}{2} m^2 C_{ZnSO}^\phi \dots\dots\dots E-III-20 \\ & + m \left\{ B_{ZnSO_4}^{(0)} + 2 \frac{B_{ZnSO_4}^{(1)}}{\alpha_1^2 I} [1 - (1 + \alpha_1 I^{\frac{1}{2}}) \exp(-\alpha_1 I^{\frac{1}{2}})] + 2 \frac{B_{ZnSO_4}^{(2)}}{\alpha_2^2 I} [(1 + \alpha_2 I^{\frac{1}{2}}) \exp(-\alpha_2 I^{\frac{1}{2}})] \right\} \end{aligned}$$

Sachant que les coefficients $B_{ZnSO_4}^{(0)}$, $B_{ZnSO_4}^{(1)}$, $B_{ZnSO_4}^{(2)}$, $C_{ZnSO_4}^\phi$ et A^ϕ dépendent de la température.

La dérivée partielle du coefficient d'activité par rapport à la température est :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln \gamma_{ZnSO_4}}{\partial T} = & -4 \left(\frac{\partial A^\varphi}{\partial T} \right)_p \left(\frac{I^{\frac{1}{2}}}{(1 + bI^{\frac{1}{2}})} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{\frac{1}{2}}) \right) + m \left\{ 2 \left(\frac{\partial B_{ZnSO_4}^{(0)}}{\partial T} \right) \right. \\ & + \left(\frac{2}{\alpha_1^2 I} \right) \left(\frac{\partial B_{ZnSO_4}^{(1)}}{\partial T} \right) [1 - (1 + \alpha_1 I^{\frac{1}{2}}) \exp(-\alpha_1 I^{\frac{1}{2}})] \\ & \left. + \left(\frac{2}{\alpha_2^2 I} \right) \left(\frac{\partial B_{ZnSO_4}^{(2)}}{\partial T} \right) [1 - (1 + \alpha_2 I^{\frac{1}{2}}) \exp(-\alpha_2 I^{\frac{1}{2}})] \right\} + \frac{3}{2} m^2 \left(\frac{\partial C_{ZnSO_4}^\varphi}{\partial T} \right) \end{aligned} \quad \dots\dots E-III-21$$

L'expression de la constante de DEBYE-HÜCKEL pour le coefficient osmotique A^φ :

$$A^\varphi = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_0 \rho_w}{1000} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{e^2}{DKT} \right)^{\frac{3}{2}} \quad \dots\dots\dots E-III-22$$

Avec

D : la constante diélectrique de l'eau pure

ρ_w : La masse volumique du solvant

$$\rho_w = \frac{M}{V} \quad \text{avec } M : \text{ la masse}$$

V : volume

D et ρ_w dépendent de la température, la dérivée partielle de A^φ devient :

$$\frac{\partial A^\varphi}{\partial T} = \frac{1}{2} \rho_w^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{\partial \rho_w}{\partial T} \right) \left(\frac{A^\varphi}{\rho_w^{\frac{1}{2}}} \right) + \left(\frac{-3}{2} D^{-\frac{5}{2}} \right) \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right) \left(\frac{A^\varphi}{D^{\frac{-3}{2}}} \right) + \left(\frac{-3}{2} T^{-\frac{5}{2}} \right) \left(\frac{A^\varphi}{T^{\frac{-3}{2}}} \right) \quad \dots\dots\dots E-III-23$$

Par simplification l'équation devient :

$$\frac{\partial A^\varphi}{\partial T} = \frac{3}{2} A^\varphi \left(\frac{1}{3} \rho_w \right) \left(\frac{\partial \rho_w}{\partial T} \right) - \left(\frac{\partial \ln D}{\partial T} \right) - \frac{1}{T} \dots\dots\dots E\text{-III-24}$$

Le dérivé partiel de la masse volumique est donné par l'expression :

$$\frac{\partial \rho_w}{\partial T} = - \left(\frac{M}{V^2} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) \dots\dots\dots E\text{-III-25}$$

La multipliant de l'équation (E-III-25) par l'inverse de la masse volumique, il vient :

$$\left(\frac{1}{\rho_w} \right) \left(\frac{\partial \rho_w}{\partial T} \right) = - \left(\frac{V}{M} \right) \left(\frac{M}{V^2} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) = \left(\frac{1}{V} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) = - \frac{\partial \ln V}{\partial T} = \alpha_w \dots\dots\dots E\text{-III-26}$$

α_w est le coefficient d'expansion thermique de l'eau.

L'équation (E-III-26) permet de donner à l'équation (E-III-24) la forme suivante :

$$\frac{\partial A^\varphi}{\partial T} = \frac{3}{2} A^\varphi \left(- \frac{\alpha_w}{3} - \frac{\partial \ln D}{\partial T} - \frac{1}{T} \right) \dots\dots\dots E\text{-III-27}$$

L'équation(E-III-28) donne la relation de l'enthalpie molaire apparente A_H :

$$A_H = 4RT^2 \frac{\partial A^\varphi}{\partial T} \dots\dots\dots E\text{-III-28}$$

$$d'où A_H = 4RT^2 \frac{\partial A^\varphi}{\partial T} = -6RT^2 A^\varphi \left(\frac{\alpha_w}{3} + \frac{\partial \ln D}{\partial T} + \frac{1}{T} \right) \dots\dots\dots E\text{-III-29}$$

La division de l'expression (E-III-29) par RT donne l'équation suivante :

$$\frac{A_H}{RT} = 4T \frac{\partial A^\varphi}{\partial T} = -6A^\varphi \left(1 + T \frac{\partial \ln D}{\partial T} + \frac{T\alpha_w}{3} \right) \dots\dots\dots E\text{-III-30}$$

PITZER et BRADLEY [73] donne les valeurs de $\frac{A_H}{RT}$ pour des températures comprises entre 0 et 250°C et des pressions comprises entre la pression de vapeur saturante et $10^8.Pa$.

Une régression polynomiale de degré 4 permet de représenter $\frac{A_H}{RT}$ en fonction de la température en KELVIN .

$$\frac{A_H}{RT} = 11,0679 - 0,14580T + 6,9558T^2 - 1,41495.10^{-6}T^3 + 1012268758.10^{-9}T^4 \dots\dots\dots E-III-31$$

III- 2- 1- Etude d'une solution du sulfate de Zinc en présence d'acide sulfurique

Dans le cas du sulfate de zinc en solution aqueuse en présence d'acide sulfurique la force ionique de la solution est égale à :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2 = \frac{1}{2} m_H + \frac{1}{2} m_1 + \frac{1}{2} m_2 + \frac{1}{2} m_{Zn} \dots\dots\dots E-III-37$$

Comme $m = m_1 + m_2$ et comme $m_H = m_1 + 2m_2$

d'où $m_1 = 2m - m_H$ et $m_2 = -m + m_H$

On remplace m_1 et m_2 par leur valeur donnée dans (E-III-37)

$$I = 2m_H - m + 2m_{Zn}$$

L'équation (E-III-19) donne le coefficient d'activité du sulfate de zinc γ_{ZnSO_4} à 25 °C

Pour toutes les expressions le terme f^γ et les paramètres d'interactions conservent les valeurs indiquées précédemment.

Le modèle de Pitzer a été appliqué pour calculer les coefficients d'activité moyens de solutions aqueuses d'acide sulfurique.

Nous avons élaboré à cette fin un code machine en langage Fortran qui permet ainsi le calcul de la molalité en ion H^+ de solutions aqueuses d'acide sulfurique ainsi que les coefficients d'activités.

Le procédé de calcul est montré sur le schéma 2.

III.2-2.Résultats et commentaires

Les valeurs du coefficient d'activité du sulfate de Zinc à la température ambiante diminue lorsque la molalité en sulfate de zinc augmente entre 10^{-3} et 10^{-2} mol/kg.

Les valeurs du coefficient d'activité du sulfate de Zinc à la température $200^{\circ}C$ diminue lorsque la molalité en sulfate de zinc augmente entre 10^{-5} et 10^{-4} mol/kg.

Les valeurs du coefficient d'activité du sulfate de Zinc à la température $100^{\circ}C$ diminue lorsque la molalité en sulfate de zinc est entre 10^{-4} et 9.10^{-4} mol/kg puis ilaugmente jusqu'a 10^{-3}

A partir des courbes des figures (III.5, III.6 et III.7), on déduit les équations qui représente la corrélation entre le coefficient d'activité stœchiométrique de la sphalérite etla température pour diffèrent molalité du sulfate de zinc

$$\text{Pour } T=25^{\circ}C, \gamma_{H_2SO_4}^{\pm} = -28154m^3 + 1193.7m^2 - 26.56m + 0.6601 \text{ avec } R^2=1$$

$$\text{Pour } T=100^{\circ}C, \gamma_{H_2SO_4}^{\pm} = 22968m^2 - 31.845m + 0.7349 \text{ avec } R^2=1$$

$$\text{Pour } T=200^{\circ}C, \gamma_{H_2SO_4}^{\pm} = 57107m^2 - 29.964m + 0.8512 \text{ avec } R^2=1$$

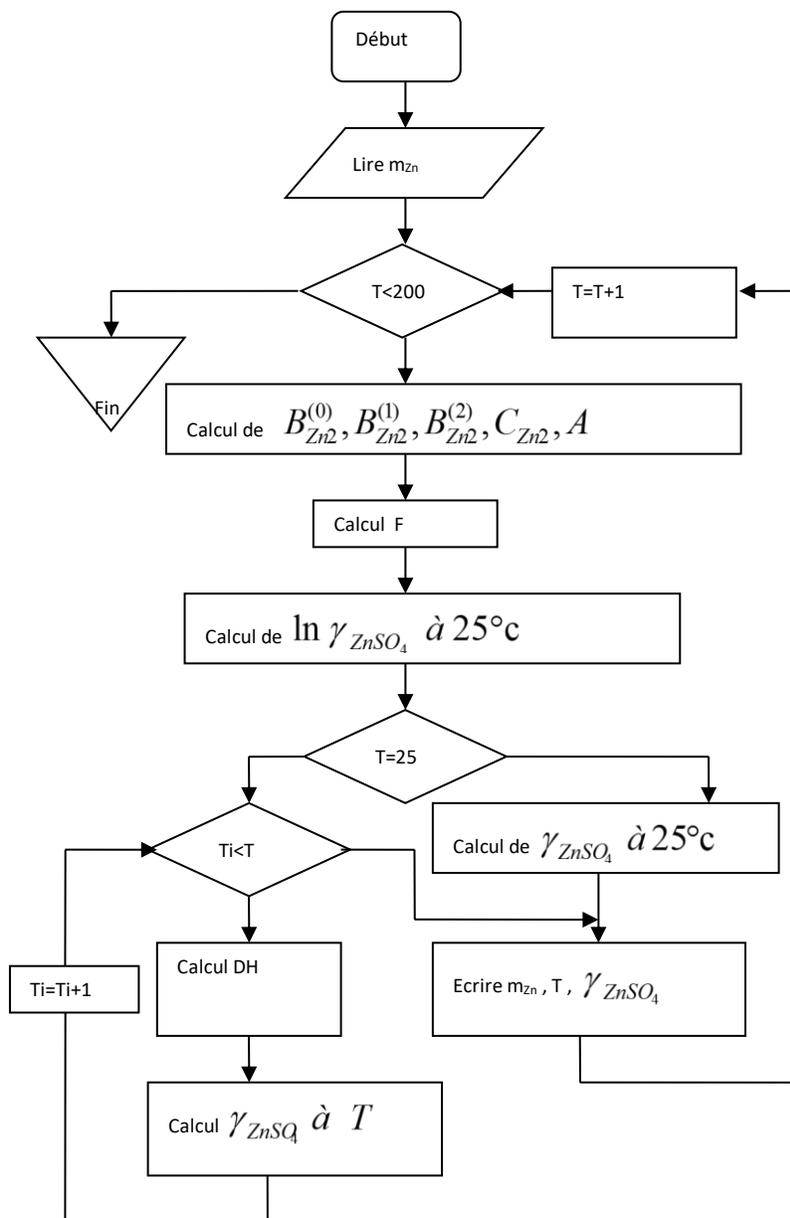


Schéma 2- Organigramme de calcul

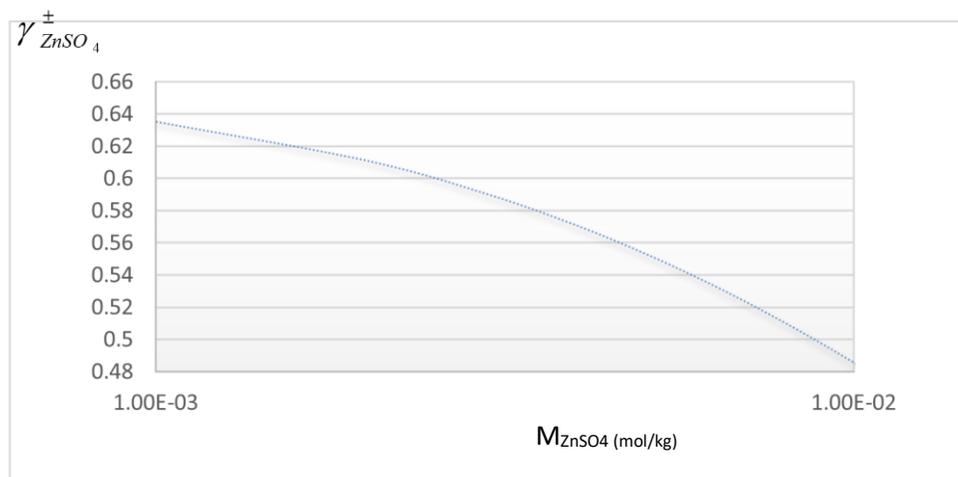


Figure (III.6) Coefficient d'activité stœchiométrique du sulfate de zinc en présence d'acide sulfurique en fonction de la molalité en sulfate de zinc à 25°C

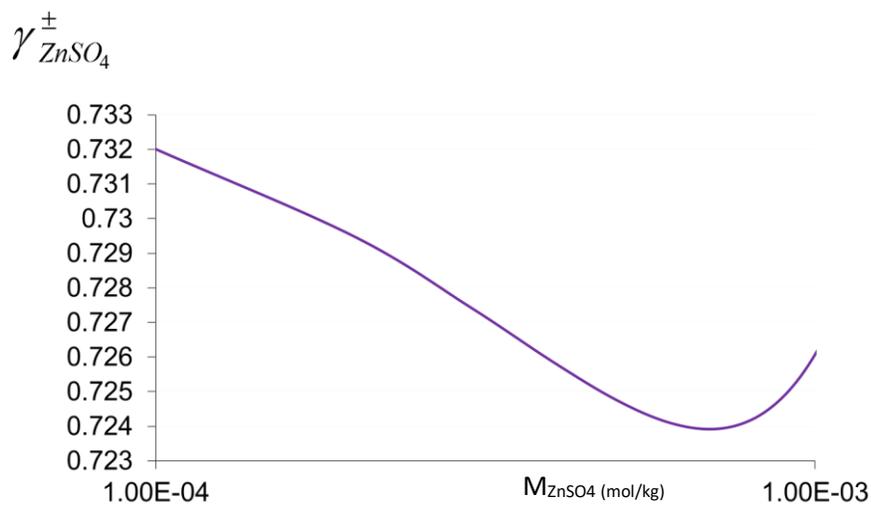


Figure (III.7) Coefficient d'activité stœchiométrique du sulfate de zinc en présence d'acide sulfurique en fonction de la molalité en sulfate de zinc à 100°C

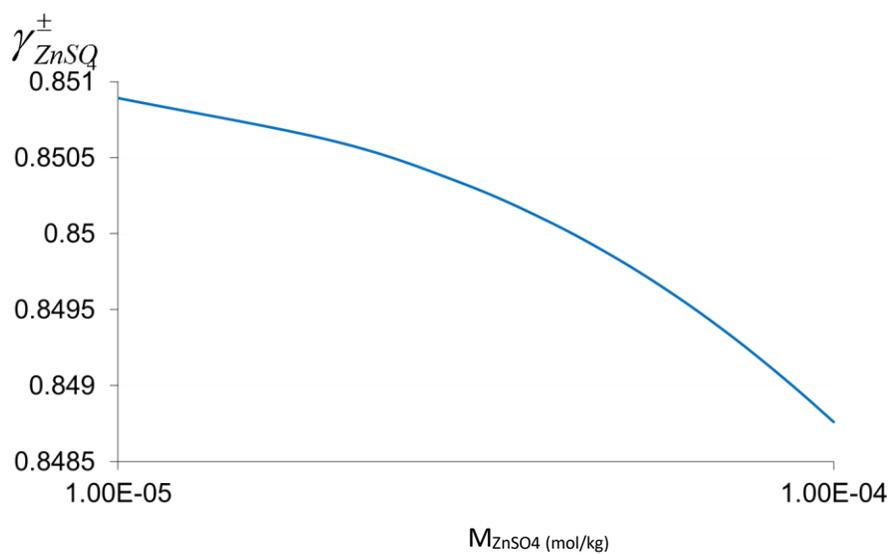


Figure (III.8) Coefficient d'activité stœchiométrique du sulfate de zinc en présence d'acide sulfurique en fonction de la molalité en sulfate de zinc à 200°C

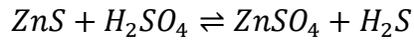
CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'étude présentée ici est relative au procédé de dissolution de la Sphalérite en solution aqueuse d'acide sulfurique en l'absence d'oxygène qui permet d'obtenir de $ZnSO_4$, à partir de la sphalérite.

En l'absence d'oxygène la constante d'équilibre de la réaction :



La constante d'équilibre de la réaction de dissolution en l'absence d'oxygène est déterminée à l'aide du modèle de Pitzer pour le calcul du coefficient d'activité. Il est nécessaire de déterminer les expressions donnant les coefficients d'activités du sulfate de zinc seul ainsi que les coefficients d'activités de l'acide sulfurique à 25°C, en introduisant la dépendance par rapport à la température.

Les valeurs indiquées de coefficient d'activité du sulfate de zinc en présence d'acide sulfurique, montrent qu'à une température donnée la présence d'acide sulfurique abaisse le coefficient d'activité de la sphalérite. Il diminue lorsque la molalité en sulfate de zinc croît, d'autant rapidement que la molalité en acide sulfurique est faible.

Le domaine d'étude est décomposé en trois parties distinctes : entre 25 et 100°C, entre 110 et 150°C et entre 160 et 200°C. Ces différents domaines semblent liés à la structure de soufre, la température de fusion du soufre cristallin se situant entre 110 et 120°C tandis que la température de 160°C correspond à la transition $S_\lambda \rightarrow S_p$.

La production scientifique réalisée au cours de cette Mémoire de Fin d'Etudes

- Un stage pratique réalisé au niveau de l'ENOF (la mine de Kherzet Youssef -setif) Durant la période : 08-10/09/2020.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

1. PASCAL P. nouveau traité de chimie minérale. Tome V, Masson ed. Paris (1960)
2. WIEDEMANN, E. UberFluorescenz und Phosphorescenz. Ann. der Physik 1888, 34, 446-449.
3. FORWARD, F.A., VELTMAN, H., 1959. Direct leaching of zinc sulphide concentrate by Sherrit Gordon. J. Met. 11,836– 840
4. PARKER, E.G., 1961. Oxidative pressure leaching of zinc concentrate. CIM Bull. 74 (5), 145–150.
5. DEMOPOULOS, G.P., BALDWIN, S.A., 1999. Stoichiometric and kinetic aspects on the pressure leaching of zinc concentrates. In: Mishra, B. (Ed.), TMS Annual Meeting, San Diego, 567–583
6. BJORLING, G., 1954. Lixiviation of sulphidic minerals under oxygen pressure. Metallurgie 8, 781– 784.
7. MIZOGUCHI, T., HABASHI, F., 1981. The aqueous oxidation of complex sulfide concentrates in hydrochloric acid. Int. J. Miner. Process. 8, 177– 193.
8. MAJIMA, H., AWAKAURA, Y., MISAKI, N., 1981. A kinetic study on nonoxidative dissolution of sphalerite in aqueous hydrochloric acid solution. Metall. Trans. 12B, 645–649.
9. BOBECK, G.E., Su, H., 1985. The kinetics of dissolution of sphalerite in ferric chloride solutions. Metall. Trans.16B, 413– 424.
10. PALENCIA PEREZ, I., DUTRIZAC, J.E., 1991. The effect of the iron content of sphalerite on its rate of dissolution in ferric sulphate and ferric chloride media. Hydrometallurgy 26, 211–232.
11. BLAZY P. la lixiviation des sulfures. Applicatio à la métallurgie . industrie Minerale- Minéralurgie, 193-202 -1973
12. PAWLEK, F. and PIETSCH, H. ERZMETALL, 10 (1957), 373/83.(PAWLEK, F. AND PIETSCH, H., Z. für Erzbergbau und Metalhüttenwesen. 1957 10, 373 Anwendung des Druckaufschlusses auf Erze und Hüttenzwischenprodukte
13. MCKIBBEN, M., BARNES, H., 1986. Oxidation of pyrite in lowtemperature acidic solutions. Rate laws and surface textures. Geochim. Cosmochim. Acta 50, 1509–1520.

Références bibliographiques

14. WILLIAMSON, M., RIMSTIDT, J.D., 1994. The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 5443–5454.
15. KAMEI, G., OHMOTO, H., 2000. The kinetics of reactions between pyrite and O₂-bearing water revealed from in situ monitoring of DO, Eh and pH in a closed system. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 2585–2601.
16. DOMENECH, C., DE PABLO, J., AYORA, C., 2002. Oxidative dissolution of pyritic sludge from the Aznalcollar mine (SW Spain). *Chem. Geol.* 190, 339–353.
17. DESCOSTES, M., VITORGE, P., BEAUCAIRE, C., 2004. Pyrite dissolution in acidic media. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 4559–4569.
18. WOODCOCK J.T. Some aspects of the oxidation of sulphide minerals in aqueous suspension. proceedings The Aus.I.M.M. N° 198 (1961)
19. RIMSTIDT, J.D., CHERMAK, J.A., GAGEN, P.M., 1994. Rates of reaction of galena, sphalerite, chalcopyrite and arsenopyrite with Fe(III) in acidic solutions. In: Alpers, C.N., Blowes, D.W. (Eds.), *Environmental Geochemistry of Sulphide Oxidation*. Am. Chem. Soc. Symp. Series 550, Washington, DC,
20. GRAY P.M.J. pressure hydrometallurgy. *Rev of Pure and Applied Chem.* 53,194-216,(1955)
21. FORWARD F.A HALPERN J. hydrometallurgical Processes at High Pressures. *Trans.Inst. of Mining and met.* 66,5,191-218,(1956-1957)
22. TRONEV V.G. BONDIN S.M. oxidation of ZnS and Transference of Zn Into Aqueous or Alkaline Solution at Air Pressure. *C.R.AcadSci URSS* 23, 541-3,(1930)
23. BOSCH W. *FARBENINDUSTRIE: D.R.P.* 524,353. oxidizing metal sulfide(1927) -(1931)
24. CORNELIUS R.J. WOODCOCK J.T. pressure leaching of manganese Ore. Part I kinetics. *Proceed. Aust. Inst. of Min. and Met.* N° 185,65-107(1958)
25. DOWNES K.W, BRUCE R.W the recovery of elemental sulfur from pyrite and pyrrhotite. *Trans . can. Inst. Of min. and met.* 58 77,(1955)
26. VON DISCHER E. PAWLEK F. drucklaugung von sulfidischen Erze. *Z. für Erzbergbau und Metalhuttenwesen* 10.373-83(1957)
27. MAC KAY D.R. HALPERN J. a kinetic study of oxidation of pyrite in aqueous suspensions. *AIME trans.* 212,N° 3,301-309 , (1958)
28. BIANGARDI, S., PIETSCH, H., 1975. The treatment of sulphidic copper ores by the LM (Lurgi-Mitterberg) process. In: Davies, G.A.,Scuffhan, J.B. (Eds.), *Proc. Int. Symp.*

Références bibliographiques

- Hydrometallurgy. Inst. Chem. Eng. Symp. Series, vol. 42. The Institution of Mining and Metallurgy, London, pp. 5.1– 5.7.
29. HAVLIK, T., KAMMEL, R., 2000. Procedure for selective copper recovery from tetraedrite. *Metall* 54, 26– 29.
30. HAVLIK, T., POPOVIČOVÁ, M., UKAŠÍK, M., 2001a. Use of microwave energy for chalcopyrite leaching. *Metall* 55, 332– 335.
31. HAVLIK, T., MIŠKUFOVÁ, A., TATARKA, P., 2001b. Modern methods of oxidative chalcopyrite leaching. *Acta Metall. Slovaca* 4, 62– 68.
32. WEISNER, C., SMART, R., GERSON, A., 2003. Kinetics and mechanisms of the leaching of low Fe sphalerite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 823–830.
33. WEISNER, C., SMART, R., GERSON, A., 2004. A comparison of the kinetics and mechanism of acid leaching of sphalerite containing low and high concentrations of iron. *Int. J. Miner. Process.* 74, 239–249.
34. ABRAITIS, P., PATTRICK, R., KELSALL, G., VAUGHAN, D., 2004. Acid leaching and dissolution of major sulphide ore minerals: processes and galvanic effects in complex systems. *Miner. Mag.* 68, 343–351.
35. MALMSTRÖM, M.E., COLLIN, C., 2004. Sphalerite weathering kinetics: effect of pH and particle size. In: Wanty, R.B., Seal II, R.R. (Eds.), *Proc. 11th Symp. Water–Rock Interaction*, vol. 1. pp. 849–852.
36. BALAZ, P., EBERT, I., 1991. Oxidative leaching of mechanically activated sphalerite. *Hydrometallurgy* 27 (2), 141–150.
37. ANTHONY, J.W., BIDEAUX, R.A., BLADH, K.W., NICHOLS, M.C., 1990. *Handbook of Mineralogy, Elements, Sulfides, Sulfosalts*, vol. I. Mineral Data Publishing, Tucson, Arizona.
38. BALÁŽ, P., ALACOVA, A., ACHIMOVICOVA, M., FICERIOVA, J., GODOCIKOVA, E., 2005. Mechano-chemistry in hydrometallurgy of sulfide minerals. *Hydrometallurgy* 77, 9–17
39. KAMMEL, R., PAWLEK, F., SIMON, M., XI-MING, L., 1987. Oxidizing leaching of sphalerite under atmospheric pressure. *Metall* 41, 158–161. Levenspiel, O., 1972. *Chemical Reaction Engineering*, 2nd Edition, Wiley, New York
40. CRUNDWELL, F.K., VERBAAN, B., 1987. Kinetics and mechanisms of the non-oxidative dissolution of sphalerite (zinc sulphide). *Hydrometallurgy* 17, 369–384.

Références bibliographiques

41. SUNI, J., HENEIN, H., WARREN, G.W., REDDY, D., 1989. Modelling the leaching kinetics of a sphalerite concentrate size distribution in ferric chloride solution. *Hydrometallurgy* 22, 25–38.
42. PALENCIA PEREZ, I., DUTRIZAC, J.E., 1991. The effect of the iron content of sphalerite on its rate of dissolution in ferric sulphate and ferric chloride media. *Hydrometallurgy* 26, 211–232.
43. CHENG, C.Y., CLARKSON, C.J., MANLAPIG, E.V., 1994. The leaching of zinc sulphide concentrate in sulphate–chloride solutions with ferric ions. *The AusIMM Proceedings* 2, 57–62
44. LOCHMANN, J., PEDLEFK, M., 1995. Kinetic anomalies of dissolution of sphalerite in ferric sulfate solution. *Hydrometallurgy* 37, 89–96.
45. FORWARD F.A. VELTMAN H. A process for direct leaching Zinc sulfide concentrates with sulfuric acid and oxygen under pressure. *Intrn. Sympos. On the Phys,*
46. STANCZYK M.H. RAMPACEK C. Dissolution of Zinc from sphalerite at elevated temperatures and Pressures. *U.S Bureau of Mines. R.L. 58-48(1961)*
47. ROMANKIW, L.T., DE BRUYN, P.L., 1963. Kinetics of dissolution of zinc sulphide in aqueous sulphuric acid. In: Wadsworth, M.E., Davis, E.T. (Eds.), *Unit Processes in Hydrometallurgy*, vol. 24. Gordon and Breach Science Publishing, pp. 45–66.
48. MAJIMA, H., AWAKURA, Y., MISAKI, N., 1981. A kinetic-study of non-oxidative dissolution of sphalerite in aqueous hydrochloric- acid solutions. *Metall. Trans. B* 12, 645–649.
49. BOBECK, G., Su, H., 1985. The kinetics of dissolution of sphalerite in ferric-chloride solution. *Metall. Trans. B* 16, 413–424.
50. CRUNDWELL, F., VERBAAN, B., 1987. Kinetics and mechanisms of thenonoxidative dissolution of sphalerite (zinc-sulphide). *Hydrometallurgy* 17, 369–384.
51. RIMSTIDT, J.D., CHERMAK, J.A., GAGEN, P.M., 1994. Rates of reaction of galena, sphalerite, chalcopyrite and arsenopyrite with Fe(III) in acidic solutions. In: Alpers, C.N., Blowes, D.W. (Eds.), *Environmental Geochemistry of Sulphide Oxidation*. Am. Chem. Soc. Symp. Series 550, Washington, DC, pp. 2–13.

Références bibliographiques

52. OLANIPEKUN, E., 1999. Kinetics of sphalerite leaching in acidic ferric chloride solutions. *Trans. Indian Inst. Metals* 52, 81–86.
53. DE GIUDICI, G., VOLTOLINI, M., MORET, M., 2002. Microscopic surface processes observed during the oxidative dissolution of sphalerite. *Eur. J. Mineral.* 14, 757–762.
54. WEISENER, C., SMART, R., GERSON, A., 2003. Kinetics and mechanisms of the leaching of low Fe sphalerite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 823–830.
55. WEISENER, C., SMART, R., GERSON, A., 2004. A comparison of the kinetics and mechanism of acid leaching of sphalerite containing low and high concentrations of iron. *Int. J. Miner. Process.* 74, 239–249.
56. JAN R.I. HEPWORTH M.T. FOX V.G. A kinetic study en the pressure leaching of sphalerite. *Met. Trans. B.* 7,353-361 (1976)
57. ROMANKIW L.T. DE BRUYN P.L. Unit processes in hydrometallurgy. Wadsworth and Davis Etd,45-66(1964)
58. OPREA F. MOLDOVAN P. Le mécanisme et la cinétique du lessivage des sulfures de Zinc et de plomb dans l'autoclave sous pression d'oxygène. *Rev.Roum. Sci. Tech.Metallurgie*, 129-140(1971)
59. EXNER, F., GERLACH, J., PAWLEK, F., 1969. Beitrag zur Drucklaugung von Zinksulfid. *Erzmetall* 22, 219–227.
60. KUNIEDA Y. SAWAMOTO H. OKI T. Effects of dissolved oxygen on dissolution of Zinc sulfide in sulfuric acid solutions. *Nippon Kinzoku Gakkaishi* 37 N° 8,803-8(1973)
61. CRUNDWELL, F., VERBAAN, B., 1987. Kinetics and mechanisms of the nonoxidative dissolution of sphalerite (zinc-sulphide). *Hydrometallurgy* 17, 369–384.
62. GERLACH J. PAWLEK F. RODEL R. SCHADE G. WEDDIGE H.P. Der Einfluß des Gitteraufbaus von Metallverbindungen auf ihre laugbarkeit. *Erzmetall*, 25(2), 448-53(1972)
63. GLASSTONE S. LAIDLER K.J. EYRING H. The theory of rate processes. Mc Graw-hill Co. New York –London, S 339 (1941)
64. OKAMURA K. Leaching of Zinc blende with sulfuric acid and oxygen. *Nippon KorvoHaishi* 80, 689-94(1964)
65. CLIFFORD R. Formation of elemental sulfur on the surface of sphalerite in aqueous system. *Phy. thesis univ. of Utah* (1972)

Références bibliographiques

66. EXNER F. GERLACH J. PAWLEK F. Beitrag zur Drucklaugung von Zinksulfid. *Erzmetall.* 22(5), 219-227(1969)
67. SCOTT, T.R. AND DYSON, N.F., The catalysed oxidation of zinc sulfide under acid pressure leaching conditions. *Trans. Metall. Soc. AIME* 242, pp 1815–1821(1968)
68. WADSWORTH, ME, Hydrometallurgical Processes. In *Rate Processes of Extractive Metallurgy*, ed. HY Sohn and ME Wadsworth, Plenum Press, pp. 133-197 New-York, (1979)
69. MORIN D Etude cinétique de la lixiviation de la galène par l'ion ferrique en solution concentrée de chlorure de sodium These ;École nationale supérieure des mines (Paris).1983
70. BONAN M; Lixiviation de la chalcopirite en milieu chlorure : contribution à l'étude de la cinétique et du mécanisme de la réaction en vue d'une mise en oeuvre Industrielle ;Université Lille 1 - Sciences et technologies 1977.
71. JP.BAUR ET AL. Initial stage sulfuric acid leaching kinetics of chalcopyrites using a radiochemical techniques *The Metall. Soc. Of AIME pamphlet* 72B,96,62(1972)
72. K.S. PITZER, R.N. ROY AND L.F. SILVESTER, "Thermodynamics of Electrolytes 7. Sulfuric acid.", *JAmChem Soc*,99(1977),4930-4936.
73. D.J.BRADLEY, K.S.PITZER.J .*Phys.chem,Thermodynamics of Electrolytes* 12. dielectric properties of water and Debye-Huckel Parameters to 350°C and 1kbar.*J.phys.Chem* 83(12),1599-603, (1979).
74. PITZER, K.S.; MAYORGA, G. (1973). "Thermodynamics of Electrolytes, II. Activity and osmotic coefficients with one or both ions univalent". *J. Phys. Chem.* 77 (19): 2300–2308.doi:10.1021/j100638a009.
75. PITZER, K.S. (editor) (1991). *Activity coefficients in electrolyte solutions (2nd ed.)*. C.R.C. Press. ISBN 0-8493-5415-3. Chapter 3. *Pitzer, K.S. Ion interaction approach: theory and data correlation, pp. 75–153
76. PITZER, K.S.; MAYORGA, G. (1974). "Thermodynamics of Electrolytes. III. Activity and osmotic coefficients for 2–2 electrolytes". *J. Solution. Chem.* 3 (7): 539–546. doi:10.1007/BF00648138.
77. PITZER, K.S.; KIM, J.J. (1974). "Thermodynamics of electrolytes. IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes". *J. Amer. Chem. Soc.* 96 (18): 5701–5707.doi:10.1021/ja00825a004.

Références bibliographiques

78. WALTER FUERST, HENRI RENON ; Effect of the various parameters in the application of Pitzer's model to solid-liquid equilibrium. Preliminary study for strong 1-1 electrolytes, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1982, 21 (3), pp 396–400 DOI: 10.1021/i200018a008
79. J.M.PRAUSNITZ, ET AL., Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria“, Prentice Hall PTR, Upper Saddle River, New Jersey, 1999
80. BEUTIER D ET RENON H (1978), Representation of NH₃-H₂S-H₂O, NH₃-CO₂-H₂O and NH₃-SO₂-H₂O vapor-liquid equilibria, Ind.Eng. Chem.Process Des.Dev.17,220-230
81. POURBAIX M. Atlas of electrochemical equilibria on aqueous solutions. Oxford. Pergamon Press (1966).
82. BURKIN A.R. The chemistry of hydrometallurgical Processes. E. and F.N.Spon Ltd. London (1966)
83. MYERS R.J. the New Low Value of the second dissociation. Constant for H₂S. j. of chemical Education 63(8)687-89 (1986)
84. D. M. HIMMELBAU, Solubilities of inert gases in water from 0°C to near the critical point of water, J. Chem. Eng. Data., 5, No. 1, 10–15 (1960)
85. Carroll, J.J. Reliably Predict the Solubility of Hydrogen Sulfide in Water", , *Chemical Engineering*, 97 (10), 227-230, (1990).
86. ; J.J.CARROLL. What is Henry's Law? *Chem. Eng. Prog.*, 87 (9) (1991), pp. 48–52
87. BARD A.J. Encyclopedia of chemistry of the elements. Volume IV(1973).
88. HAMMICK COUSINS LANGFORD. Internal equilibrium in liquid S°. J.Chem.Soc. 797-802 (1928)
89. BJORLING G. Über die Laugung von Sulfidmineralen unter Sauerstoffdruck; Metall. Wirtsch. Wiss. Tech 8 781-5 1954
90. GORMLEY, L.S., DUNCAN, D.W., BRANION, R.M.R. & Pinder, K.L. Continuous Culture of Thiobacillus Ferrooxidans on a Zinc Sulphide Concentrate biotech and bioeng 17 31-49(1975)