



Université Mohammed V
Faculté des Sciences
Rabat

N° d'ordre : 2991

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée par

ALAOUI Abdallah

Discipline : Chimie

Spécialité : Electrochimie et Chimie Analytique

Traitement Hydrométallurgique des Résidus Miniers de Manganèse

Soutenue le 26/ 05/2017

Devant le jury

Président :

KACIMI Mohammed : PES, Faculté des Sciences de Rabat

Examineurs :

El KACEMI Kacem : PES, Faculté des Sciences de Rabat

KITANE Saïd : PES, Ecole Nationale Supérieure des
Mines de Rabat

ACHRAF Chakir : PES, Faculté des Sciences et Techniques
de Mohammedia

EL HOURCH Abderrahim : PES, Faculté des Sciences de Rabat

Avant Propos

Ce travail a été effectué sous la direction du professeur EL KACEMI KACEM responsable de l'Equipe d'Electrochimie et Chimie Analytique (EECA) au Département de Chimie à la Faculté des Sciences de Rabat (FSR) et sous la responsabilité du Professeur KITANE SAÏD au Laboratoire d'Hydrométallurgie et Environnement au Département Mines et Environnement à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Rabat (ENSMR).

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au Professeur EL KACEMI KACEM pour la confiance qu'il m'a accordé en acceptant la responsabilité de la direction de ma thèse, pour ses précieux conseils, ses encouragements et sa disponibilité. J'ai pu apprécier ses compétences scientifiques et sa rigueur mais aussi ses qualités humaines tout au long de ce projet de thèse et même bien avant.

Je suis très reconnaissant au Professeur KITANE SAÏD de m'avoir suivi de près dans ce travail en tant que co-encadrant, il était mon chef hiérarchique pendant longtemps, il m'a accordé la disponibilité nécessaire et les encouragements qu'il faut, c'est grâce donc à lui et à sa compréhension que j'ai pu poursuivre mes études à l'université avec moins de contraintes et arrivé finalement à ce stade, qu'il en soit chaleureusement remercié.

Je tiens à remercier Monsieur KACIMI Mohammed, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, de m'avoir fait l'immense honneur de présider le jury de ma thèse.

Je suis très reconnaissant à Madame ACHRAF Chakir, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia d'avoir si aimablement accepté d'être rapporteur de cette thèse.

Un grand remerciement également pour Monsieur EL HOURCH Abderrahim, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour le temps précieux qu'il a consacré pour examiner ce travail, d'en être rapporteur et qui m'a fait l'honneur de faire parti des membres de ce jury.

Je pense enfin à ma famille en particulier à ma mère, à ma conjointe, à mes enfants et enfin à mes amis. Tous m'ont apporté leur soutien tout au long de ces années de thèse et ont su être patients.

Production Scientifique

Une partie des résultats obtenus dans le cadre des travaux de cette thèse, ont fait l'objet de publications et communications orales et par affiches sont présentées ci-après :

Publications

- A. ALAOUI, K. EL KACEMI, K. EL ASS, S. KITANE. « Kinetic study of the leaching of manganese mine tailings by organic reductant in sulfuric acid solution », *Mineral Processing and Extractive Metallurgy* (2016), DOI : 10.1080/03719553.2016.1164937
- A. ALAOUI, K. EL KACEMI, K. EL ASS, S. KITANE, S. EL BOUZIDI. « Activity of Pt/MnO_2 Electrode in the Electrochemical Degradation of Methylene Blue in Aqueous Solution », *Separation and Purification Technology* (2015), DOI : 10.1016/j.seppur.2015.09.049
- A. ALAOUI, K. EL KACEMI, K. EL ASS, S. KITANE. « Application of Box-Behnken design to determine the optimal conditions of reductive leaching of MnO_2 from manganese mine tailings », *Transactions of the Indian Institute of Metals* (2015), DOI : 10.1007/s12666-015-0528-6
- A. ALAOUI, K. EL KACEMI, K. EL ASS, S. KITANE, S. EL BOUZIDI. « Box-Behnken Design Application to Study Leaching of Pyrolusite from Manganese Mining Residue Using Olive Mill Wastewater as Reductant », *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)* (2015), DOI : 10.1007/s11837-015-1390-z

Communications

- *2nd International Congress on the Management of Mining Wastes & Post-Mining (GES-RIM2016) Marrakech, Morocco, April 11-13, 2016* ABDALLAH ALAOUI, K. EL KACEMI, K. EL ASS, S. KITANE, S. EL BOUZIDI “Study leaching of MnO_2 from manganese mining residue using as reductant olive mill wastewater”
- *8ème Rencontre Nationale d'Electrochimie (RNE 08) organisée par le Pôle de Compétences : Electrochimie-Corrosion et Chimie Analytique à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Rabat (ENSMR) - Rabat Le 26 et 27 Mars 2015.* ABDALLAH ALAOUI, K.

EL KACEMI, K. EL ASS, S. KITANE, S. EL BOUZIDI “Study leaching of MnO_2 from manganese mining residue using as reductant olive mill wastewater”

- *7th International Conference on Water Resources in the Mediterranean Basin (WAT-MED7) à l'Ecole Nationale des Sciences Appliquées de Marrakech (ENSA), du 8 au 11 octobre 2014* ALAOUI ABDALLAH, EL KACEMI KACEM, EL ASS KHALID, KITANE SAID. “Traitement Electrochimique de la Pollution Organique Réfractaire en Milieu Aqueux sur Electrode de Type Pt/MnO_2 ”
- *Colloque International : Eau, Recyclage Valorisation des Déchets (ERVD'2) Au Centre de Conférences de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Fès, le 2 et 3 juin 2014.* ALAOUI ABDALLAH, EL KACEMI KACEM, EL ASS KHALID, KITANE SAID. “Application of Box-Behnken Design to Determine the Optimal Conditions of Reductive Leaching of MnO_2 From Manganese Mine Tailings”

Résumé

La présente recherche vise la valorisation des résidus miniers de manganèse d'Imini de la Société Anonyme Chérifienne d'Études Minières (SACEM) située au Sud-Est du Maroc à 150 Km de la ville de Marrakech, dans la province de Ouarzazate. En effet, les analyses ont montré que ces résidus de manganèse contiennent environ 56% de la pyrolusite (MnO_2). Ainsi, il s'avère pertinent de penser au développement de nouvelles méthodes d'enrichissement du manganèse qui soient à la fois compétitives dans un sens économique avec un aspect écologique très présent.

À ce propos, ce travail s'inscrit dans un contexte de mise à l'essai d'un procédé qui fait appel à un effluent à forte charge organique, issu de l'industrie agro-alimentaire à savoir les margines. L'utilisation de ces effluents comme agent de lixiviation de la pyrolusite vise une récupération économique et efficace du manganèse contenu dans les résidus minier tout en contribuant par ce fait à la préservation de l'environnement. Grâce aux méthodes hydrométallurgiques comportant trois étapes principales : la lixiviation, la purification (neutralisation) et la récupération, le dioxyde de manganèse est mis en solution et récupéré sous forme de sulfate de manganèse ($MnSO_4$) d'une qualité marchande à haute valeur ajoutée.

À partir de sel de manganèse précédemment préparé, une électrode modifiée de type Pt/MnO_2 a été mise au point. Cette électrode sera caractérisée et testée en vue de mettre en évidence son aptitude électro-catalytique à dégrader la matière organique dissoute en milieux aqueux.

Mots-clefs : Résidus miniers de manganèse ; Lixiviation sélective ; Agent réducteur ; Margines ; Régime cinétique ; Oxydation anodique.

Abstract

The aim of this work is to develop a new leaching process for manganese oxide ore in the presence of OMW as a reductant in sulfuric acid solution. This work is part of the management of tailings and waste-rock manganese ore. The samples of tailings of manganese used in this experimental study were obtained from deposits of Imini located in the province of Ouarzazate

The proposed process uses an effluent with a high organic load originating from the agri-food industry, namely Olive Mill Wastewater (OMW). Using hydrometallurgical methods with three main stages : leaching, purification (neutralization) and recovery, the use of these effluents as a leaching agent for pyrolusite aims at an economical and efficient recovery of the manganese contained in the tailings while contributing Thereby preserving the environment.

The manganese dioxide is dissolved and recovered in the form of manganese sulphate ($MnSO_4$) of a high value-added merchantable quality.

From $MnSO_4$ previously prepared, a modified Pt/MnO_2 electrode was developed. This electrode will be characterized and tested in order to demonstrate its electro-catalytic ability to degrade organic matter dissolved in aqueous media.

Keywords : Manganese mining residues ; Selective leaching ; Reducing agent ; Olive Mill Wastewater ; Kinetic regime ; Anodic oxidation.

Table des matières

Introduction Générale	14
I Etude Bibliographique	19
1 Impact Environnemental Lié au Stockage des Résidus Miniers de Manganèse	20
1.1 La Mine de Manganèse d’Imini	20
1.2 Description de l’installation de traitement (Laverie)	21
1.3 Caractéristiques Physico-Chimiques du Minerai d’Imini	22
1.3.1 Caractéristiques Physiques	23
1.3.2 Caractéristiques Minéralogiques	23
1.3.3 Structure Cristalline de la Pyrolusite	24
1.4 Effets Toxiques du Manganèse	24
1.4.1 Expositions Professionnelles	25
1.4.2 Expositions non-Professionnelles	26
1.4.3 Manifestations Cliniques	27
1.4.4 Sources d’Exposition	28
1.4.4.1 Air	28
1.4.4.2 Eau	28
1.4.4.3 Alimentation solide	29
1.5 Conclusion	30
2 Métallurgie Extractive du Manganèse	31
2.1 Emplois	31
2.2 Production et Réserves Mondiales	32
2.3 Extraction du Manganèse	32
2.3.1 Pyrométallurgie du manganèse	33
2.3.2 Pyro-hydrométallurgie de manganèse	36
2.3.3 Hydrométallurgie du manganèse	39
2.3.3.1 Processus de lixiviation réductrice	39
2.3.3.2 Lixiviation réductrice par le fer ferreux (Fe^{2+})	40
2.3.3.3 Lixiviation par SO_2 /Sulfite	40
2.3.3.4 Lixiviation par des réducteurs organiques	42
2.3.3.5 Bio-lixiviation réductrice	42

2.3.3.6	Production du manganèse par voie électrolytique	43
2.4	Conclusion	45
3	Considérations Théoriques de la Cinétique Hétérogène	46
3.1	Généralité	46
3.2	Choix des Conditions Expérimentales	50
3.2.1	Choix de l'appareillage	50
3.2.1.1	Le réacteur :	50
3.2.1.2	L'agitation :	50
3.2.1.3	Les mesures :	51
3.2.2	Choix des conditions de mesure.	51
3.2.2.1	La température :	51
3.2.2.2	Les concentrations :	51
3.2.3	Choix de l'échantillon solide.	52
3.2.3.1	La qualité de l'échantillon :	52
3.2.3.2	La granulométrie :	53
3.3	Modèles Mathématiques Appliqués à la Cinétique Hétérogène	53
3.3.1	Généralités	53
3.3.2	Modèle Cœur-Rétrécissant (SCM) Appliqué à l'Attaque Uniforme de l'Echantillon Solide	53
3.3.3	Cinétique contrôlée par la diffusion à travers la couche diffuse.	55
3.3.4	Cinétique contrôlée par la diffusion à travers la couche de produit	57
3.3.5	Cinétique sous contrôle de la réaction chimique	60
3.3.6	Cinétique sous contrôle mixte	61
3.3.7	Limites d'application du <i>Modèle Cœur-Rétrécissant</i> (SCM)	62
4	Méthodologie des Plans d'Expériences	63
4.1	Introduction	63
4.2	Méthodologies des Surfaces de Réponses	63
4.2.1	Plans Composites Centrés (CCD)	64
4.2.2	Plans de Box et Behnken (BBD)	64
4.2.3	Plans de Doehlert	65
4.3	Analyse des Résultats	68
4.3.1	Qualité descriptive	68
4.3.2	Qualité des coefficients du modèle	69
4.3.3	Analyse de la Variance (ANOVA)	70
4.3.3.1	Test de validation 1	70
4.3.3.2	Test de validation 2	71
4.3.3.3	Récapitulatif	72
4.3.4	Analyse graphique des résultats	73

4.4	Validation et Recherche de la Solution Optimale	73
4.5	Conclusion	73
II	Traitement Hydrométallurgique	75
5	Matériels et Méthodes	76
5.1	Appareillage et Protocole Expérimental	76
5.2	Méthode Analytique Utilisée pour le Dosage du Manganèse	77
5.2.1	Description de la méthode analytique utilisée	77
5.2.2	Description de la technique analytique utilisée	78
5.2.3	Validation de la méthode d'analyse	79
5.2.4	Droite d'étalonnage :	82
5.3	Analyse de la Demande Chimique en Oxygène (DCO)	82
5.4	Dosage des Polyphénols Totaux (PPT)	83
5.5	Caractérisation des Résidus de Manganèse	85
5.5.1	Composition chimique	85
5.5.2	Caractéristique Granulométrique	87
6	Lixiviation par l'Oxalate de Potassium	89
6.1	Introduction	89
6.2	Analyse Cinétique de Lixiviation	90
6.2.1	Réaction de Dissolution	90
6.2.2	Effet des Facteurs de Lixiviation	90
6.2.2.1	Effet d'agitation	90
6.2.2.2	Effet du rapport Solide/Liquide	90
6.2.2.3	Effet de la concentration en H_2SO_4	92
6.2.2.4	Effet de la concentration en $K_2C_2O_4$	92
6.2.2.5	Effet de la granulométrie	93
6.2.2.6	Effet de la température	94
6.2.3	Discussion des résultats	94
6.3	Conditions Optimales de Lixiviation	101
6.3.1	Analyse statistique	104
6.3.2	Surfaces de réponses	106
6.3.3	Détermination des conditions optimales	109
6.4	Conclusion	109
7	Lixiviation par les Margines	112
7.1	Introduction	112
7.2	Généralités sur les Margines	115
7.2.1	Composition chimique des margines	115

7.2.1.1	La fraction organique	115
7.2.1.2	La fraction minérale	116
7.3	Analyse Cinétique de Lixiviation	116
7.3.1	Échantillonnage des margines	116
7.3.2	Réaction de lixiviation	116
7.3.3	Effet des facteurs de lixiviation	117
7.3.3.1	Effet de l'agitation	117
7.3.3.2	Effet de du rapport Solide/Liquide	117
7.3.3.3	Effet de la concentration en H_2SO_4	118
7.3.3.4	Effet de la DCO	119
7.3.3.5	Effet de la granulométrie	120
7.3.3.6	Effet de la température	121
7.3.4	Discussion des résultats	122
7.3.4.1	Mécanisme réactionnel et modèle cinétique	122
7.3.4.2	Allure des courbes cinétiques	123
7.3.4.3	Point de changement du régime cinétique	124
7.3.5	Modèle à contrôle mixte	129
7.3.5.1	Estimation de l'ordre partiel des facteurs	131
7.3.5.2	Adéquation du modèle cinétique mixte	138
7.4	Optimisation des Conditions de Lixiviation	139
7.4.1	Méthodologie des surfaces de réponses	139
7.4.2	Analyse statistique des modèles	140
7.4.3	Représentation graphique des surfaces de réponses	149
7.4.4	Détermination des conditions optimales	152
7.5	Purification de la Solution de Lixiviation	155
7.5.1	Préparation de la solution de lixiviation	155
7.5.2	Neutralisation et précipitation sélective au $Ca(OH)_2$	157
7.6	Récupération du Manganèse	161
7.6.1	Préparation du sulfure de manganèse MnS	161
7.6.1.1	Données thermodynamiques	161
7.6.1.2	Essai de précipitation du manganèse par HS^-	164
7.6.2	Préparation du dioxyde de manganèse MnO_2	167
7.6.3	Préparation du sulfate de manganèse $MnSO_4$	168
7.7	Conclusion	169
8	Mise au point d'une électrode modifiée de type Pt/MnO_2	172
8.1	Introduction	172
8.2	Préparation de l'anode Pt/MnO_2	173
8.2.1	Électrodéposition de MnO_2	173

8.2.2	Caractérisation physicochimique	175
8.2.3	Analyse Électrochimique de la Couche Anodique	176
8.3	Étude de la Cinétique de Dégradation	178
8.3.1	Méthodes Analytiques	178
8.3.2	Effet de la densité de courant	179
8.3.3	Effet de l'électrolyte de fond	179
8.3.4	Effet du pH	180
8.3.5	Effet de la concentration initiale de BM	181
8.3.6	Effet de la température	182
8.4	Optimisation de la Dégradation du BM	183
8.4.1	Analyse statistique du modèle	185
8.4.1.1	Analyse des coefficients du modèle	185
8.4.1.2	Analyse des résidus	187
8.4.1.3	Analyse de la variance du modèle	187
8.4.1.4	Analyse graphique des résultats	188
8.4.2	Validation des conditions optimales	191
8.5	Conclusion	192
	Conclusion Générale et Perspective	194

Table des figures

1.1	<i>Localisation de la mine de manganèse d'Imini - SACEM, RAPPORT D'ACTIVITE 2014-</i>	21
1.2	<i>L'usine de traitement de la mine d'Imini</i>	22
1.3	<i>Représentation d'un octaèdre de coordination du manganèse. L'atome de manganèse est au centre, et coordonné à six atomes d'oxygène qui forment les sommets d'un octaèdre</i>	24
1.4	<i>Échantillon naturel de la pyrolusite pure ($\beta - MnO_2$)</i>	25
1.5	<i>Zone de stockage et d'homogénéisation des produits marchands (Mine d'Imini)</i>	26
1.6	<i>Aire de stockage des résidus de manganèse de la mine d'Imini</i>	28
1.7	<i>Réalisation d'une clôture verte par plantation d'arbres de cactus autour de l'aire de stockage du tout-venant (mine d'Imini)- SACEM, RAPPORT D'ACTIVITE 2013-</i>	29
2.1	<i>Production de minerai de manganèse en 2015, en millions de tonnes</i>	32
2.2	<i>Effet conjoint de la température et du potentiel d'oxygène sur l'équilibre des différents systèmes d'oxydes métalliques</i>	37
2.3	<i>Diagramme des phases pour le système manganèse - carbone</i>	38
3.1	<i>Courbes cinétiques d'un processus hétérogène traduisant l'évolution strictement monotone (a), et celle de forme sigmoïde (b)</i>	47
3.2	<i>Formation et croissance de germes à la surface d'un grain de matière</i>	48
3.3	<i>Formation d'une interface continue par germination rapide</i>	48
3.4	<i>Schématisation de la progression linéaire de l'interface réactionnelle</i>	48
3.5	<i>Nature de l'étape cinétiquement limitante pour une réaction solide/liquide selon la température</i>	52
3.6	<i>Représentation schématique d'un solide dans un liquide (Modèle à Coeur-Rétrécissant)</i>	54
3.7	<i>Représentation des concentrations des réactifs et produits de la réaction de $A_{liq} + bB_{sol} \longrightarrow produits$</i>	55
3.8	<i>Représentation schématique d'une particule pour laquelle la couche diffuse contrôle la cinétique de la réaction</i>	56
3.9	<i>Représentation schématique de la réaction d'une particule dont la diffusion à travers la couche des produits de la réaction contrôle la cinétique</i>	59

3.10 Représentation de la réaction d'une particule dont la cinétique est sous contrôle de la réaction	61
4.1 Représentation graphique des points expérimentaux des plans composites centrés relatifs à deux et à trois facteurs	65
4.2 Représentation graphique des points expérimentaux du plan de Box et Behnken à trois facteurs	66
4.3 Représentation graphique des points expérimentaux des plans de Doehlert à deux et à trois facteurs (vue en plan)	66
4.4 Courbe d'iso-réponses et surface de réponses	74
5.1 Photo de l'installation expérimentale : (1) pH-mètre, (2) réacteur double paroi en verre, (3) agitateur magnétique, (4) bain thermostaté, (5) réfrigérant, (6) sonde de température, (7) résidus de manganèse, et (8) margines	77
5.2 Schéma de principe du spectrophotomètre d'absorption	78
5.3 Spectroscopie UV-visible (Hach DR-5000) utilisé pour l'analyse	80
5.4 Droite d'étalonnage de l'analyse de Mn avec intervalle de confiance	83
5.5 Droite d'étalonnage bas-niveau de l'analyse de la DCO (0 - 150 mg/L)	84
5.6 Droite d'étalonnage haut-niveau de l'analyse de la DCO (0 - 1500 mg/L)	84
5.7 Droite d'étalonnage des Polyphénols selon la méthode de FOLIN-CIOCALTEU	85
5.8 Spectre d'analyse par DRX d'un échantillon du résidu minier de manganèse	86
5.9 Représentation graphique de l'analyse granulo-chimique des résidus	87
5.10 Tamiseur vibreur avec série de tamis	88
6.1 Effet de l'agitation sous les conditions suivantes : $[H_2SO_4]=0,5 \text{ mol/L}$; $[Ox]=0,25 \text{ mol/L}$; rapport $S/L=50 \text{ g/L}$; $t_{cond}=30 \text{ min}$; $<630 \mu\text{m}$; 25°C	91
6.2 Effet de la densité de pulpe sous les conditions suivantes : $[H_2SO_4]=1,3 \text{ mol/L}$; $[Ox]=0,4 \text{ mol/L}$; $t_{cond}=30 \text{ min}$; $<630 \mu\text{m}$; 25°C	91
6.3 Effet de l'acide H_2SO_4 sous les conditions suivantes : $[Ox]=0,25 \text{ mol/L}$; rapport $S/L=50 \text{ g/L}$; $<630 \mu\text{m}$; 25°C	92
6.4 Effet de la concentration en oxalate de K sous les conditions suivantes : $[H_2SO_4]=1 \text{ mol/L}$; rapport $S/L=50 \text{ g/L}$; $<630 \mu\text{m}$; 25°C	93
6.5 Effet de la granulométrie sous les conditions suivantes : $[H_2SO_4]=0,5 \text{ mol/L}$; $[Ox]=0,25 \text{ mol/L}$; rapport $S/L=50 \text{ g/L}$; 25°C	94
6.6 Effet de la température sous les conditions suivantes : $[H_2SO_4]=0,5 \text{ mol/L}$; $[Ox]=0,25 \text{ mol/L}$; rapport $S/L=50 \text{ g/L}$; $<630 \mu\text{m}$	95
6.7 Effet de l'acide ; (a) ajustement des données cinétiques selon le modèle $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$; (b) variation de k_r en fonction de $[H_2SO_4]$	97
6.8 Effet de l'oxalate de K ; (a) ajustement des données cinétiques selon le modèle $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$; (b) variation de k_r en fonction de $[K_2C_2O_4]$	98

6.9	Effet de la granulométrie; (a) ajustement des données cinétiques selon le modèle $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$; (b) variation de k_r en fonction de r_0	99
6.10	Effet de la température; (a) ajustement des données cinétiques selon le modèle $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$; (b) variation de k_r en fonction de $T^\circ K$	100
6.11	Adéquation du modèle cinétique par comparaison des valeurs de la fonction réponse calculées à celles mesurées	101
6.12	Analyse des résidus par le test de normalité	105
6.13	Adéquation du modèle par comparaison des valeurs observées de la fonction réponse à celles calculées	106
6.14	Variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration d'acide et du rapport S/L : (a) courbes iso-valeurs; (b) surface de réponses	107
6.15	Variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'acide et celle de l'oxalate de K : (a) courbes iso-valeurs; (b) Surface de réponses	108
6.16	Variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'oxalate de K et du rapport S/L : (a) courbes iso-valeurs; (b) Surface de réponses	108
6.17	Diffractogramme des résidus miniers avant et après lixiviation par l'oxalate de potassium	111
7.1	Bassin de stockages de la vinasse, Situé à Sidi Allal Tazi, l'usine de transformation de la mélasse pour la production de l'alcool (Agence du Bassin Hydraulique de Sébou)	113
7.2	Bassin de stockage des margines, région de Fés (Agence du Bassin Hydraulique de Sébou)	114
7.3	Effet du rapport solide/liquide sous les conditions suivantes : $60^\circ C$; $[H_2SO_4]=3$ mol/L; DCO=20 g/L; $< 630 \mu m$	118
7.4	Effet de la concentration de H_2SO_4 sous les conditions suivantes : $45^\circ C$; rapport S/L=50 g/L; DCO=20 g/L; $< 630 \mu m$	119
7.5	Effet de la DCO sous les conditions suivantes : $45^\circ C$; rapport =50 g/L; $[H_2SO_4]=2$ mol/L; $< 630 \mu m$	120
7.6	Effet de la granulométrie sous les conditions suivantes : $45^\circ C$; rapport S/L=20 g/L; $[H_2SO_4]=2$ mol/L; DCO=20 g/L	121
7.7	Effet de la température sous les conditions suivantes : rapport S/L=50 g/L; $[H_2SO_4]=2$ mol/L; DCO=20 g/L; $< 630 \mu m$	122
7.8	Variation de la pente de la courbe cinétique (effet de l'acide à 1 mol/L)	125
7.9	Variation de la pente de la courbe cinétique (effet de l'acide à 2 mol/L)	125
7.10	Variation de la pente de la courbe cinétique (effet de l'acide à 2.5 mol/L)	126
7.11	Variation de la pente de la courbe cinétique (effet de l'acide à 3 mol/L)	126
7.12	Effet de la concentration de H_2SO_4 : (a) Cinétique sous contrôle de la réaction, (b) Cinétique sous contrôle de la diffusion	127

7.13 Effet de la DCO : (a) Cinétique sous contrôle de la réaction, (b) Cinétique sous contrôle de la diffusion	127
7.14 Effet de la granulométrie : (a) Cinétique sous contrôle de la réaction, (b) Cinétique sous contrôle de la diffusion	128
7.15 Effet de la température : (a) Cinétique sous contrôle de la réaction, (b) Cinétique sous contrôle de la diffusion	128
7.16 Relation entre le modèle cinétique chimique et celui de diffusion dans la réaction de dissolution de MnO_2 par les margines	131
7.17 Linéarisation des données cinétiques dans un diagramme à échelle logarithmique en vue de déterminer la constante B	131
7.18 Effet de la concentration en acide; (a) ajustement des données cinétiques selon le modèle mixte; (b) variation de $\log(k_m)$ en fonction de $\log([H_2SO_4])$	134
7.19 Effet de la DCO des margines; (a) ajustement des données cinétiques selon le modèle mixte; (b) variation de $\log(k_m)$ en fonction de $\log(DCO)$	135
7.20 Effet de la granulométrie; (a) ajustement des données cinétiques selon le modèle mixte; (b) variation de $\log(k_m)$ en fonction de $\log(r_0^{-1})$	136
7.21 Effet de la température; (a) ajustement des données cinétiques selon le modèle cinétique mixte; (b) variation de $\ln(k_m)$ en fonction de T^{-1}	137
7.22 Adéquation du modèle cinétique mixte par comparaison des valeurs de Mn% calculées à celles mesurées	138
7.23 Diagramme de Pareto pour les coefficients du modèle Mn%	144
7.24 Diagramme de Daniel pour les coefficients du modèle Mn%	144
7.25 Diagramme de Pareto pour les coefficients du modèle $DCO_{elim.}$	145
7.26 Diagramme de Daniel pour les coefficients du modèle $DCO_{elim.}$	145
7.27 Diagramme quantile-quantile des résidus relatifs au modèle Mn%	147
7.28 Diagramme quantile-quantile des résidus relatifs au modèle $DCO_{elim.}$	147
7.29 Adéquation du modèle du rendement d'extraction Mn%	148
7.30 Adéquation du modèle du taux d'abattement $DCO_{elim.}$	148
7.31 Graphiques de surface de réponse montrant l'effet de deux variables sur la récupération de manganèse Mn% (les deux autres variables sont maintenues constants au niveau de la valeur du centre)	150
7.32 Graphiques de surface de réponse montrant l'effet de deux variables sur la récupération de manganèse $DCO_{elim.}$ (les deux autres variables sont maintenues constants au niveau de la valeur du centre)	151
7.33 Diffractogramme des résidus miniers avant et après lixiviation dans les conditions optimales; après 3 heures de conditionnement sous une température de 60°C	153
7.34 Montage de préparation du lixiviat en grande quantité sous les conditions de marche optimales	156

7.35	Solution des margines avant la réaction de lixiviation - agent lixiviant (a) ; Solution de lixiviation après la réaction de lixiviation - lixiviat (b)	156
7.36	Diagramme d'équilibre de Mn^{2+} en fonction du pH sous les conditions de concentration du lixiviat	158
7.37	Essai de neutralisation du lixiviat par la chaux	159
7.38	Diagramme d'équilibre du fer(II) en fonction du pH sous les conditions de concentration du lixiviat	159
7.39	Diagramme d'équilibre du fer (III) en fonction du pH sous les conditions de concentration du lixiviat	160
7.40	Diagramme d'équilibre de Ca^{2+} en fonction du pH sous les conditions de concentration du lixiviat	160
7.41	Diagramme de prédominance de H_2S en fonction du pH	163
7.42	Solubilités des sulfures métalliques en fonction du pH avec $[NaHS] = 1 \text{ mol/L}$	164
7.43	Montage expérimental pour les essais de précipitation de MnS par HS^-	165
7.44	Diagramme d'équilibre de Mn^{2+} en fonction du pH avec $[NaHS] = 1 \text{ mol/L}$	165
7.45	Variation de la concentration de Mn^{2+} en fonction du pH avec $[NaHS] = 1 \text{ mol/L}$	166
7.46	Résultats des essais de précipitation de Mn^{2+} à différente concentration de HS^-	167
7.47	MnO_2 synthétisé par grillage de MnS à 800°C (a) ; MnS préparé par précipitation du manganèse par $NaHS$ (b)	168
7.48	Diffractogrammes des produits obtenus après grillage à différentes températures	168
7.49	Sulfate de manganèse préparé par évapo-cristallisation $MnSO_4 \cdot 2H_2O$	169
7.50	Schéma de principe pour la récupération du manganèse à partir des résidus miniers	171
8.1	Spectre d'absorption UV-Visible du bleu de méthylène	173
8.2	Montage électrochimique utilisé pour l'étude de l'anode Pt/MnO_2	174
8.3	Courbe $E = f(t)$ obtenue au cours de l'électrodépôt de l'oxyde de manganèse ; $[MnSO_4] = 10^{-2} \text{ mol/L}$; $[Na_2SO_4] = 10^{-1} \text{ mol/L}$, $pH \approx 1$; agitation de la solution : 250 tr/mn ; $I = 60 \text{ mA}$; $S = 15 \text{ cm}^2$; température ambiante	175
8.4	Plaqué de platine avant (a) et après (b) l'électrodéposition de l'oxyde manganèse	175
8.5	Diffractogramme du dépôt anodique formé	176
8.6	Courbes de polarisation des anodes Pt/MnO_2 et Pt (vitesse de balayage : 10 mV/s) sous les conditions : $[Na_2SO_4] = 0,1 \text{ mole/L}$, $pH = 6 - 7$, Vitesse d'agitation = 250 tr/min	177
8.7	Courbes de polarisation de Pt/MnO_2 en présence et en absence de BM (vitesse de balayage : 10 mV/s), concentration de MB : 40 mg/L , électrolyte support : $[Na_2SO_4] = 0,1 \text{ mol/L}$, $pH = 6 - 7$; Vitesse d'agitation = 250 tr/min	177

8.8	Effet de la densité de courant sur l'oxydation anodique du BM, sous les conditions : [Na ₂ SO ₄] = 0,05 mol.L ⁻¹ ; pH = 6 – 7 ; température ambiante	179
8.9	Effet de la concentration en électrolyte de fond sur oxydation anodique du BM, sous les conditions : j = 7 mA.cm ⁻² ; pH = 6 – 7 ; température ambiante	180
8.10	Effet du pH sur l'oxydation anodique du BM, sous les conditions : j = 7 mA.cm ⁻² ; [Na ₂ SO ₄] = 0,05 mol.L ⁻¹ ; température ambiante	181
8.11	Effet de la concentration initiale sur la dégradation du BM, sous les conditions sui- vantes : j = 7 mA.cm ⁻² ; [Na ₂ SO ₄] = 0,05 mol.L ⁻¹ ; pH = 6 – 7 ; tem- pérature ambiante	182
8.12	Effet de la température sur la minéralisation du BM, sous les conditions : [BM] = 40 mg.L ⁻¹ ; j = 7 mA.cm ⁻² ; [Na ₂ SO ₄] = 0,05 mol.L ⁻¹ ; pH = 6 – 7 ; température am- biente	183
8.13	Diagramme de Pareto pour les coefficients du modèle BM%	187
8.14	Analyse des résidus par le test de normalité	188
8.15	Effet du pH et la densité du courant sur l'électro-oxydation de BM	189
8.16	Effet de la conductivité de la solution et densité du courant sur l'électro-oxydation de BM	190
8.17	Effet du pH et la conductivité de la solution sur l'électro-oxydation de BM	190
8.18	Oxydation anodique du BM sur l'électrode Pt/MnO ₂ ; sous les condions opti- males : j = 7 mA.cm ⁻² ; [Na ₂ SO ₄] = 0.05 molL ⁻¹ ; pH ~ 8	191
8.19	Photo des échantillons pris lors de la dégradation oxydative du BM	192

Liste des tableaux

1.1	Résultats des analyses élémentaires et minéralogiques d'un échantillon du tout-venant	23
1.2	Caractéristiques physiques des différents phases minérales du gisement d'Imini	23
2.1	<i>Electrolyse du manganèse à partir d'une solution de $MnSO_4$</i>	44
4.1	<i>Coordonnées des points expérimentaux des plans de Doehlert à deux et à trois facteurs</i>	67
4.2	<i>Récapitulatif du Test 1</i>	71
4.3	<i>Récapitulatif du Test 2</i>	72
5.1	<i>Résultats d'analyse des 10 duplicatas</i>	80
5.2	<i>Résultat du test-t de Student à un échantillon</i>	82
5.3	<i>Composition chimique des résidus de manganèse</i>	86
6.1	<i>Coefficients de corrélation et constantes cinétiques des différents modèles</i> . .	102
6.2	<i>Codage des niveaux des facteurs choisis</i>	103
6.3	<i>Matrice expérimentale à quatre facteurs codés avec résultats expérimentaux</i> . . .	104
6.4	<i>Analyse de la Variance (ANOVA)</i>	105
7.1	<i>Caractéristiques physico-chimiques des margines utilisées</i>	117
7.2	<i>Point de rupture de la pente des courbes cinétiques</i>	124
7.3	<i>Coefficients de corrélation et constantes cinétiques des différents modèles</i> . .	133
7.4	<i>Codage des niveaux des facteurs choisis</i>	140
7.5	<i>Matrice expérimentale à quatre facteurs codés avec résultats expérimentaux</i> . . .	141
7.6	<i>Analyse de la Variance (ANOVA)</i>	142
7.8	<i>Résultats de dissolution des éléments contenus dans le résidu minier, sous les conditions optimales</i>	153
7.7	<i>Tests de validation des essais de lixiviation sous les conditions optimales</i>	154
7.9	<i>Produits de solubilité des sulfures courants à 25°C</i>	162
7.10	<i>Résultats d'analyse chimique du précipité formé par NaHS</i>	166
7.11	<i>Résultats d'analyse du produit obtenu par évapo-cristallisation</i>	169

8.1	Codage des niveaux des facteurs choisis	185
8.2	Matrice expérimentale à quatre facteurs codés avec résultats expérimentaux . . .	185
8.3	Analyse de la Variance (ANOVA)	186
8.4	Résultats de dissolution des éléments contenus dans le résidu minier, sous les conditions optimales	196

Introduction Générale

La Maroc, pays de longue tradition minière, connaît une activité importante dans le domaine de l'énergie et des mines. Cette vocation minière est favorisée par la présence d'une structure géologique très variée et particulièrement réputée par la concentration de nombreuses substances minérales. La diversité et la valeur des substances minérales exploitées (phosphates, métaux de base, métaux précieux, roches et minéraux industriels) ont permis au secteur minier marocain de jouer un rôle important dans l'économie nationale.

Cette importance est perceptible à travers sa contribution dans la formation du Produit Intérieur Brut (10%), à la valeur des exportations nationales (30%), au volume des investissements (22,9 milliards de dirhams) et le nombre d'employés (40 175 postes d'emploi) ¹.

L'importance de ce secteur se reflète essentiellement à travers ses retombées bénéfiques sur le développement régional et rural matérialisés par le nombre d'emplois directs et sa participation au désenclavement des régions déshéritées par la construction d'infrastructure économiques et socio-éducatives. A cela, il faut ajouter les effets d'entraînements au niveau des secteurs de transport et des ports.

Si le gisement est la cible de l'activité minière, le stérile est le concept complémentaire du gisement, utilisé souvent comme nom ou qualificatif dans le domaine minier. Il s'applique à tout résidu minier dont la teneur en élément valorisable est en dessous de la *teneur de coupure*. Le résidu est donc stérile en terme de valeur économique. Dans certains cas, un résidu stérile stocké à une époque peut être réexploité à une autre, suite à un changement approprié des conditions économiques (cours du marché) ou à l'émergence d'un nouveau procédé plus performant (nouvelles filières de traitement). Sur le plan environnemental, un résidu économiquement stérile peut, par contre, contenir des concentrations en éléments ou composés chimiques polluants (phases minérales naturelles, réactifs de traitement résiduels) élevées par rapport aux concentrations naturellement présentes dans les sols du site. Ces phases minérales, à divers taux de concentration dans les déchets miniers, sont à cause de la dégradation de leur structure après exposition aux aléas climatiques susceptibles d'apporter des pollutions en libérant des éléments toxiques (métaux lourds), et des anions perturbant les caractéristiques physico-chimiques des eaux (acidité, sulfates, halogénures,...).

Dans ce cadre, il apparaît que les risques d'intoxication (essentiellement chronique) par

1. Ministère de l'Énergie, des Mines, de l'Eau et de l'Environnement , 2014

le manganèse s'avèrent être d'actualité. Une étude relativement récente, menée par des chercheurs américains et Ukrainiens a confirmé l'impact néfaste du manganèse sur une population vivant à proximité d'une mine de manganèse en Ukraine. Les résultats ont été publiés sous forme d'article dans un journal international spécialisé, qui se dédie à la publication de travaux effectués dans le domaine de santé publique :

Ykateryna D. Duka, Svetlana I. Ilchenko, Mykola M. Kharytonov and Tetyana L. Vasylyeva (2011) Impact of open manganese mines on the health of children dwelling in the surrounding area. Emerging Health Threats Journal, 4 : 7110 - DOI : 10.3402/ehth.v4i0.7110.

Cette étude a montré que le risque pour la santé d'une exposition accrue et chronique au manganèse est majeur. Les enfants vivant dans cette zone montrent des symptômes de toxicité chronique, qui ne sont néanmoins différents de ceux des adultes qui souffrent des effets dues à l'exposition professionnelle. Ainsi, le dioxyde de manganèse qui est considéré comme la forme la plus répandue du manganèse est affecté des phrases de risques H302 + H332². Il est donc considéré comme nocif par inhalation et par ingestion. A dose administrée équivalente, on retrouve davantage de manganèse dans l'encéphale après inhalation qu'après ingestion et la plupart des effets qu'il provoque sont liés à une exposition chronique par la voie respiratoire.

La nouvelle approche industrielle qui ne cesse de se développer actuellement à différents niveaux dans les secteurs de production, est celle qui cherche à effectuer un usage optimal des ressources qui lui sont disponibles. La protection de nos ressources naturelles contre un abus potentiel commence évidemment par un recyclage efficace et économique. Ainsi, il est pertinent de développer de nouvelles méthodes à la fois plus compétitives et écologiques. La revalorisation des résidus miniers est, sans contredit, une étape importante à franchir en toute maturité dans le respect des principes du développement durable.

Ce travail de thèse concerne la valorisation des résidus miniers de manganèse de la mine d'*Imini* (région de Ouarzazate). Il s'inscrit dans un esprit de continuité d'une démarche qui se veut respectueuse de l'environnement et dont les résultats ont été concluants. Il nous a paru important de poursuivre les études amorcées par MR. YASSINE DARMANE en 2008, concernant la valorisation de ces résidus de manganèse. Ces études ont fait l'objet d'une thèse de doctorat qui s'intitule «*Valorisation et traitement de rejets miniers : Cas de la mine d'Imini et la mine de Jerada* », sous l'encadrement du PR. SAÏD KITANE de l'ENSMR.

Le sujet de recherche mis de l'avant par le PR. KACEM EL KACEMI directeur de thèse de la FSR-UM5A et le PR. SAÏD KITANE co-encadrent de l'ENSMR vise une mise à l'essai d'un procédé hydrométallurgique qui fait appel à un effluent industriel à forte charge organique à savoir les margines, permettant par ce fait une récupération économique et efficace du manganèse contenu dans les résidus de la mine d'*Imini*. Ce dernier est mis en solution de

2. directives européenne 2001/59/CE, annexe III

manière sélective et récupéré par la suite sous forme de sulfate de manganèse d'une pureté élevée grâce à des méthodes qui relèvent de l'hydrométallurgie extractive et qui comportent essentiellement trois étapes : la lixiviation, la purification (neutralisation) et la récupération.

Hypothèses et Objectifs de Recherche

Depuis l'adoption des nouveaux textes législatifs, les sociétés minières ont dû s'adapter à ce nouveau cadre réglementaire pour contrôler et réduire leurs impacts sur l'environnement et sur la population locale. L'aménagement des aires d'entreposages des rejets miniers ainsi que le contrôle systématique par échantillonnage sont toujours préoccupant. Autant pour l'industrie que pour les autorités concernées, la réduction des quantités de rejets qui sont entreposés par valorisation est devenue une voie incontournable.

L'objectif général de cette étude consiste à concevoir, tester et optimiser un procédé de traitement hydrométallurgique à l'échelle du laboratoire pour la valorisation des résidus miniers de manganèse. Le procédé doit être innovateur en plus il devrait favoriser une approche technico-économique favorable. Ainsi, les réactifs utilisés devront être de nature conventionnelle et ordinaire avec un impact très limité sur l'environnement.

Les objectifs spécifiques de cette étude se traduisent comme suit :

- Mettre au point une technique innovatrice de lixiviation des résidus miniers capable d'extraire le manganèse avec un rendement élevé afin d'assurer la rentabilité du procédé.
- La lixiviation doit se faire sans apport excessif de chaleur et avec un choix approprié concernant le type d'acide employé.
- Mettre au point un système de purification du lixiviat (généré suite à la lixiviation) permettant d'éliminer de façon sélective les impuretés (Fe, Ca, Al, ..) tout en maintenant le maximum de manganèse en solution ;
- Récupérer par la suite le manganèse sous forme solide tout en minimisant la formation de précipités secondaires en vue de préparer un sel de manganèse d'une pureté élevée.

Originalité de l'étude

L'approche innovatrice qui est présentée au cours de ce travail réside dans l'étape de lixiviation pour laquelle on a fait appel à un effluent industriel à forte charge organique, introduit en tant qu'agent de lixiviation sélective du manganèse. Il importe de mentionner que le manganèse récupéré par cette voie sous forme de sel ou même celui récupéré sous forme d'oxyde, présente une qualité de pureté supérieure.

L'originalité de ce travail réside aussi dans le fait de mener une analyse cinétique appropriée sur système complexe et hétérogène en vue de déterminer le régime cinétique qui gouverne la réaction de dissolution de la pyrolusite MnO_2 .

L'originalité a concerné également le développement de modèles mathématiques prédictifs basés sur la méthodologie de surface de réponse pour l'optimisation des conditions opératoires qui contrôle le processus de lixiviation. Cette optimisation qui porte sur un système de réactions hétérogènes a été effectuée grâce à une stratégie expérimentale basée sur le plan factoriel Box-Behnken suivie d'une étude quantitative des facteurs (analyse de Pareto et Daniel). Cette modélisation statistique a été menée de façon à établir une relation de cause à effet entre les facteurs qui sont supposés influencer le comportement de la réponse.

Démarche méthodologique

Ce travail est structuré en deux parties ;

La première partie de ce mémoire sera consacrée à l'étude bibliographique et comprend quatre chapitres qui portent sur :

- Le premier présente des données sur la mine de manganèse d'Imini ainsi qu'une caractérisation des impacts environnementaux liés au stockage des résidus minier de manganèse ;
- Le deuxième concerne une revue des différents procédés pyrométallurgiques classiques appliqués aux minerais de manganèse, ainsi qu'une description sommaire des techniques hydrométallurgiques ;
- Dans le troisième et le quatrième chapitre sont présentées brièvement quelques considérations théoriques sur les techniques utilisées dans cette étude : la cinétique de lixiviation, la modélisation cinétique et enfin la méthodologie de surface de réponse pour l'optimisation.

La deuxième partie, essentiellement expérimentale, comporte :

- Cinquième chapitre ; consacrée aux techniques expérimentales, nous décrivons les méthodes expérimentales, le matériel et les réactifs employés, ainsi que les méthodes analytiques utilisées.
- Sixième chapitre ; les résultats et discussions se rapportant aux essais de lixiviation par un réducteur organique ($K_2C_2O_4$). L'analyse de ces résultats amène à la compréhension des mécanismes qui gouvernent le processus de dissolution du manganèse dans les différentes conditions opératoires.
- Septième chapitre ; résultats et discussions sur la lixiviation réductrice par les margines qui représente le coeur de ce travail, récupération du manganèse par précipitation et préparation d'un sulfate de manganèse purifié. Description du procédé proposé pour le traitement des résidus minier d'Imini.
- Le chapitre huit ; abordera l'élaboration d'une électrode modifiée de type Pt/MnO_2 à partir de sel de manganèse précédemment obtenu. Cette électrode sera caractérisée et testée en vue de mettre en évidence son aptitude électro-catalytique à dégrader la matière organique dissoute.

Une conclusion générale ainsi que quelques perspectives seront présentées à la fin de ce manuscrit.

Première partie

Etude Bibliographique

Chapitre 1

Impact Environnemental Lié au Stockage des Résidus Miniers de Manganèse

1.1 La Mine de Manganèse d'Imini

La mine de manganèse d'Imini se situe au Sud du Maroc à 150 Km de la ville de Marrakech, dans la province de Ouarzazate (Fig. 1.1), à une altitude moyenne de 1600 m. Le gisement d'Imini est le plus important gisement de manganèse au Maroc, exploité par la Société Anonyme Chérifienne d'Études Minières (SACEM) qui est une entreprise de droit marocain, opérant dans le secteur minier depuis 1929. Son activité concerne la recherche, l'extraction, l'enrichissement et la commercialisation des minerais de manganèse.

Pour la SACEM et selon la presse spécialisée les affaires vont bien ; les ventes à l'export ont d'abord nettement progressé, puis se sont consolidées¹. Elles sont passées de 17 millions de Dh en 2006 à 212 MDh en 2008. Parallèlement la production sera diversifiée et des contrats à moyen terme permettront de monter des programmes de ventes sur plusieurs années avec les clients. La SACEM est passé d'un seul client en 2007 à dix en 2008 répartis sur les quatre continents. Les tonnages exportés : 7500 tonnes en 2006 sont passés à 157000 tonnes en 2008 et revenus à 74000 tonnes en 2009 car la SACEM a estimé, dans un but stratégique, qu'elle a intérêt à privilégier la vente du manganèse enrichi dont les cours affichés de l'époque ont été encourageants.

Par ailleurs, depuis 2009, année qui a vu la fin de la fixation des prix du manganèse, la tonne de manganèse a perdu plus de 25% de sa valeur. Depuis, le secteur de la métallurgie en général (Fe, Mn, ..) connaît plusieurs années de crise sans précédent où la demande et les cours ont atteint des niveaux très bas historiquement. La tonne de fer, qui est étroitement liée au prix du manganèse, se négociait autour de 180 USD/t en 2007 est proposé à 60 USD/t en

1. Rapport d'Activité 2014 (SACEM)



FIGURE 1.1: Localisation de la mine de manganèse d'Imini - SACEM, RAPPORT D'ACTIVITE 2014-

2016 soit une baisse de 67%. Durant la période 2012 à 2014, la production d'acier chinois a stagné voir même baissé, c'était un signe de ralentissement économique pour l'ensemble du secteur. Cependant, un nouveau défi a été relevé par la SACEM en avril 2016 et ce lors de la visite d'État effectué par Sa Majesté le Roi en Asie². En effet un lot de plus de 21000 tonnes de minerai de manganèse a été embarqué en vrac vers la Chine depuis le port de *Safi* vers le port de *Tiajin* (en Chine). Cet exploit surgit dans un moment où le secteur métallurgique est en crise et où un grand nombre de mines de manganèse ferment.

Les gisements de manganèse sur Imini ont été réévalués en fonction des nouvelles techniques d'exploitation qui permettent de retraiter le minerai. Les réserves seraient beaucoup plus importantes d'après le rapport d'évaluation géologique définitif des chantiers restants suscités en faisant état de plus de 1Mt à 77% MnO_2 . Pour l'ensemble du gisement d'Imini, les ressources géologiques totales calculées par l'Office National des Hydrocarbures et des Mines (ONHYM) s'élèvent à près de 3Mt.

1.2 Description de l'installation de traitement (Laverie)

Les perspectives prometteuses décrivent en haut, ainsi que les performances enregistrées durant ces dernières années ont amené la SACEM à prendre la décision de consacrer une partie importante des bénéfices réalisés aux investissements. En effet, la SACEM a lancé un ambitieux programme d'investissement en mars 2010 pour moderniser toutes les installations de la mine (voir Figure 1.2), en plus de la construction d'une nouvelle laverie (usine

2. énergie/mines & carrières Magazine (N°37 ; Juillet-Septembre 2016)



FIGURE 1.2: L'usine de traitement de la mine d'Imini

de traitement) beaucoup plus performante, en réponse à la nécessité du marché mondial qui exige en permanence une qualité supérieure du manganèse enrichi. Au niveau de l'usine de traitement, le tout-venant qui titre en moyen 65% en MnO_2 subi les différentes opérations de broyage et classification pneumatique en vue d'isoler la fraction riche du minerai et éliminer une partie du stérile pauvre. L'opération de valorisation du manganèse est basée sur la différence de broyabilité entre les phases minérales qui portent le manganèse et celles de la gangue. Bien que cette technique est considérée la plus performante et la plus appropriée, elle reste cependant peu efficace. Ainsi, la laverie rejete en permanence un tonnage non-négligeable de manganèse sous forme de résidu. Ces résidus peuvent atteindre 15 à 20% du tout-venant traité, avec une teneur moyenne en MnO_2 qui peut aller jusqu'à 56%.

1.3 Caractéristiques Physico-Chimiques du Minerai d'Imini

Les constituants du gisement de manganèse d'Imini sont à l'état d'oxydes, dont les principaux sont :

- La pyrolusite, les psilomélanes, les Wads et lithiophorites qui représentent les phases minérales qui portent le manganèse.
- La gangue est surtout formée par les dolomies et la silice, on note aussi la présence de l'oxyde de fer en association avec ceux du manganèse surtout à la limite nord du gisement.

Le Tableau 1.1, résume l'analyse chimique et minéralogique d'un échantillon du tout-venant issu d'une zone du gisement ayant une teneur moyennement riche ($\approx 62\% MnO_2$).

TABLE 1.1: Résultats des analyses élémentaires et minéralogiques d'un échantillon du tout-venant

Analyse chimique élémentaire %								
MnO ₂	MnO	Mn	Fe	SiO ₂	PbO	BaO	CaO	MgO
62,4	2,58	41,4	1,24	14,2	1,93	1,80	1,12	1,22

Composition minéralogique %			
silice	dolomie	psilomélane	Pyrolusite
14,2	4,55	17,9	49,9

(Données livrées aimablement par la société SACEM)

TABLE 1.2: Caractéristiques physiques des différents phases minérales du gisement d'Imini

Minéral	Formule chimique	Mn%	Densité	Dureté (Mohs)	Susceptibilité Magnétique ($\times 10^6 \text{ cm}^3/\text{g}$)
Pyrolusite	MnO_2	63,1	4,4 - 5,0	4 - 5	24 - 29,2
Psilomélanes	$Ba_2Mn_5O_{10} \cdot xH_2O$	50,6	3,7 - 4,7	5,0 - 5,5	24 - 29,5
Wads	MnO_2	49,0	3,7 - 4,4	-	85
Dolomie	$CaMg(CO_3)_2$	-	2,8 - 2,9	3,5 - 4	20
Silice	SiO_2	-	2,65	7	0,2

(d'après P. JEZEQUEL, 1990, *Manuels et Méthodes* N°21 ; éditions du BRGM)

1.3.1 Caractéristiques Physiques

Les oxydes de manganèse ont des propriétés physiques, mécaniques, chimiques et optiques qui varient selon leur nature. Dans ce paragraphe nous nous intéresserons plus particulièrement aux propriétés qui rendent favorable leur valorisation par les différentes techniques minéralurgiques. Ces propriétés physiques sont en premier lieu leur couleur noire et leur aspect à éclat métallique ce qui permet favorablement de faire une préconcentration uniquement par scheidage. Aussi leur dureté et leur capacité à être broyés ou réduits en poudre, caractéristique essentielle pour obtenir un concentré marchand.

1.3.2 Caractéristiques Minéralogiques

Pyrolusite : MnO₂

Se présente en association avec d'autres minéraux qui constituent le gisement, sous des formes variées. La plupart du temps sous une forme nettement définie du point de vue cristallographique ou en amas pseudomorphique. La pyrolusite est un minéral relativement mou de couleur gris à noir.

Psilomélane : Ba₂Mn₅O₁₀·xH₂O

Minéral relativement dur, qui se présente en forme massive et amorphe. C'est une forme colloïdale de pyrolusite ayant absorbé des impuretés ; eau, oxydes de



FIGURE 1.3: Représentation d'un octaèdre de coordination du manganèse. L'atome de manganèse est au centre, et coordonné à six atomes d'oxygène qui forment les sommets d'un octaèdre

plomb et de barium.

Wads :

Le terme "wad" pour les oxydes de manganèse est équivalent au terme "limonite" pour les oxydes de fer. Il s'agit d'un oxyde de manganèse complexe mal individualisé, semi-amorphe, pouvant désigner un minéral d'aspect cotonneux et caractérisé par une faible densité. La dénomination de wad n'est pas considérée par les minéralogistes comme un minéral de structure définie.

1.3.3 Structure Cristalline de la Pyrolusite

Formule : $\beta - \text{MnO}_2$

Etymologie : du grec « pyros » = feu et « lusios » = qui lave, le minéral décolore les verres (savon des verriers) Structure : structure de type rutile, les octaèdres sont reliés par les arêtes pour former des chaînes parallèles à l'axe c. Ces chaînes sont elles-mêmes reliées par les sommets pour former des tunnels de section (1×1) , un octaèdre $(2,2 \text{ \AA})$ de côté (voir Figure 1.3). Tous les octaèdres sont équivalents, la moyenne de la distance Mn-O est de $1,88 \text{ \AA}$. Le paramètre de maille $c(2,87 \text{ \AA})$ représente la distance interatomique Mn-Mn [1]. La structure est basée sur un réseau hexagonal compact d'oxygènes.

Degré d'oxydation de Mn : 4+

Système cristallin : quadratique (voir Figure 1.3)

1.4 Effets Toxiques du Manganèse

Le manganèse est largement répandu dans l'environnement puisqu'il constitue 0.085% de la croûte terrestre, ce qui en fait le 12^{ème} élément par ordre décroissant d'abondance. A

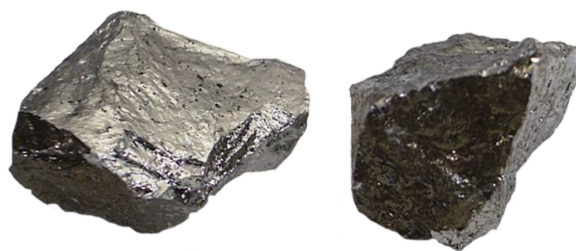


FIGURE 1.4: Échantillon naturel de la pyrolusite pure ($\beta - MnO_2$)

l'état naturel, il n'existe pas sous forme libre mais combinée à divers borates, carbonates, phosphates, oxydes, sulfates et silicates [2, 3].

La pyrolusite (MnO_2) est le principal minéral manganifère. Il existe d'autres minerais moins courants, tels que la manganite ($Mn_2O_3 \cdot H_2O$), la manganosite (MnO), l'hausmanite (Mn_3O_4), la rhodochrosite ($MnCO_3$) et les silicates de manganèse (rhodonite, braunite) [2, 3].

Le manganèse est présent dans presque tous les types de sol. Les concentrations varient de 40 à 900 $mg\ Mn.kg^{-1}$, avec une moyenne de 330 $mg\ Mn.kg^{-1}$; toutefois, des taux pouvant aller jusqu'à 7 $g\ Mn.kg^{-1}$ peuvent être rencontrés dans des zones à forte activité minière [2]. Enfin, des taux exceptionnellement importants (103 $g\ Mn.kg^{-1}$) ont été signalés dans les sols cultivés de l'île de Groote Eylandt en Australie [4].

1.4.1 Expositions Professionnelles

Les intoxications d'origine professionnelle sont principalement la conséquence d'une inhalation chronique de fortes concentrations de manganèse contenues dans des particules en suspension dans l'air et ayant un diamètre aérodynamique moyen inférieur à 5 μm .

Elles ont été essentiellement observées lors des travaux d'extraction et de traitements des minerais, mais elles apparaissent également lors d'autres travaux tels que la production des alliages, les opérations de soudage (acier doux surtout), la fabrication des piles, la production et l'utilisation des divers oxydes et sels de manganèse et l'ensachage des scories de convertisseurs [5, 6].

Des cas ont été signalés dans diverses parties du monde telles que le Chili, l'Inde, le Maroc, Cuba, le Japon, l'ex-URSS, les USA, la Chine et Taiwan. Les symptômes se manifestent progressivement après plusieurs mois ou années d'exposition à des concentrations en manganèse souvent supérieures à 5 $mg.m^{-3}$. Cependant, il semblerait que des signes précoces d'intoxication puissent être mis en évidence à partir de concentrations de l'ordre de 1 $mg.m^{-3}$ [7].

La manipulation de dérivés organiques du manganèse donne également lieu à des intoxications ; c'est le cas du manèbe et du mancozèbe utilisés dans les pays en voie de développe-



FIGURE 1.5: Zone de stockage et d'homogénéisation des produits marchands (Mine d'Imini)

ment, en tant que fongicides dans les plantations de bananes et autres fruits [8].

1.4.2 Expositions non-Professionnelles

Des risques de surexposition au manganèse d'origine environnementale sont également à envisager. Ainsi, des effets respiratoires, identiques à ceux observés chez les personnes exposées professionnellement aux poussières de manganèse, ont pu être observés au sein de populations résidant près des usines de production de ferro-manganèse [9].

L'ingestion de manganèse peut également provoquer des effets toxiques. Ainsi, Kawamura et collaborateurs (1941) [10] ont décrit 25 cas d'intoxication due à la consommation d'eau de puits contaminée par la présence d'un site de déchets toxiques (piles sèches abandonnées). Plus récemment, Kondakis et collaborateurs (1989) [11] ont constaté le développement de symptômes neurologiques caractéristiques de la maladie de Parkinson, au sein d'une population consommant à long terme une eau de puits contenant du manganèse ($1,8$ à $2,3 \text{ mg.L}^{-1}$) ; toutefois, ces résultats n'ont pas été confirmés par l'étude épidémiologique de Vieregge et collaborateurs (1995) [12]. Un autre cas de manganisme a été décrit par Bleich et collaborateurs (1999) [13], il s'agit d'un homme ayant ingéré du permanganate de potassium (125 mL d'une solution à 8% en 4 semaines). Enfin, la consommation abusive de vitamines et de minéraux a pu être incriminée dans l'apparition d'une intoxication au manganèse [14].

Selon certains auteurs, il semblerait que différentes maladies du foie (altération de la fonction biliaire, cirrhose), puissent être un facteur prédisposant à l'intoxication au manganèse d'origine alimentaire, par altération des capacités de régulation de l'équilibre homéostatique du manganèse. Chez ces malades, une encéphalopathie hépatique peut se développer,

pouvant aboutir à un coma hépatique et à la mort. En général, une transplantation du foie permet une disparition des symptômes [15, 16, 17, 18].

1.4.3 Manifestations Cliniques

Les effets majeurs rapportés concernent essentiellement le système nerveux central qui est considéré comme le principal organe cible. Généralement, ce sont les mineurs qui présentent les symptômes neurologiques les plus sévères. Le stade avancé de la maladie se manifeste par l'apparition de symptômes neuro-comportementaux et de signes neurologiques, indicatif d'un syndrome extrapyramidal [19, 20]. Ce désordre neurologique est très proche de la maladie de Parkinson et est appelé le "*Parkinson manganique*" [21].

En fait, la détérioration de la santé se fait selon un continuum et serait fonction de la dose d'exposition et de vulnérabilités individuelles. Trois phases sont généralement différenciées dans le développement du manganisme [22, 23] :

- **une phase infraclinique**, prodromique ou d'installation qui dure pendant quelques mois, et qui est caractérisée par une symptomatologie vague, subjective et non spécifique accompagnée de changements comportementaux (céphalées, fatigue, troubles de l'humeur et de la mémoire, cauchemars, hallucinations, actes compulsifs, myalgie, diminution généralisée de la rapidité des mouvements). Ces symptômes varient grandement d'un patient à l'autre [21].
- **une phase clinique précoce** ou maladie débutante qui dure quelques mois, avec une symptomatologie neurologique caractérisée par l'apparition de manifestations extrapyramidales dystonie sévère du tronc et des extrémités, démarche caractéristique dite du coq, perte de l'équilibre, tremblement au repos s'amplifiant lors des mouvements, faciès figé (masque manganique), troubles psychomoteurs, hyperémotivité, dysarthrie, crampes musculaires très douloureuses...
- **une phase d'état**, apparaissant 1 à 2 ans après le déclenchement de la maladie et pendant laquelle le dysfonctionnement extrapyramidal devient net (parkinsonisme et psychose maniaco-dépressive). Les travailleurs atteints de manganisme peuvent vivre plusieurs années, certains patients pouvant développer les déficits moteurs du manganisme, sans avoir connu de manifestations psychiatriques regroupées sous le terme de "*locuro manganica*" [19].

L'évolution de la maladie, après arrêt de l'exposition au manganèse, reste très variable. Ainsi, les taux tissulaires de manganèse peuvent revenir à des valeurs proches de la normale, sans qu'il y ait amélioration des symptômes, suggérant ainsi d'importantes pertes neuronales, symptômes qui peuvent même progresser [24, 25]. En fait, on ne sait pas à quel moment l'arrêt de l'exposition peut permettre de stopper la progression de la maladie, mais il semble qu'une régression des symptômes ne soit possible qu'au stade précoce de l'intoxication [26].

De nos jours, avec l'amélioration de l'hygiène industrielle, les cas de manganisme sont de



FIGURE 1.6: Aire de stockage des résidus de manganèse de la mine d'Imini

plus en plus rares en milieu professionnel. De plus, les intoxications sont détectées de façon précoce grâce aux méthodes de prévention et de surveillance.

1.4.4 Sources d'Exposition

1.4.4.1 Air

L'érosion du sol est la principale source naturelle de manganèse dans l'air ambiant [2]. Toutefois, les activités humaines émettent également du manganèse, notamment par la combustion des carburants fossiles et par l'industrie ; ainsi aux U.S.A., ces émissions représentent respectivement 20% et 80% du manganèse atmosphérique [27].

Le taux ambiant de manganèse en zones rurale et urbaine varie de $0,01$ à $0,07 \mu\text{g}/\text{m}^3$; par contre, il est beaucoup plus important ($0,22$ à $0,30 \mu\text{g}/\text{m}^3$) dans les zones où sont implantées des industries émettrices de manganèse, en loccurence les mines de manganèse [28].

Selon l'Environmental Protection Agency, l'apport journalier en manganèse serait de $0,46 \mu\text{g}$, pour un homme de 70 kg inhalant en moyenne 20 m^3 d'air par jour et en admettant une concentration atmosphérique en manganèse de $0,023 \mu\text{g}.\text{m}^{-3}$ [22]. L'Organisation Mondiale pour la Santé, quant à elle, estime l'absorption pulmonaire journalière inférieure à $2 \mu\text{g}$, dans les régions sans industrie [9].

1.4.4.2 Eau

Le manganèse présent dans l'eau peut s'y trouver à différents états d'oxydation (+2 et +4), à l'état soluble ou en suspension sous forme de complexes [28]. La solubilité du man-



FIGURE 1.7: Réalisation d'une clôture verte par plantation d'arbres de cactus autour de l'aire de stockage du tout-venant (mine d'Imini)- SACEM, RAPPORT D'ACTIVITE 2013-

ganèse dépend du pH, de l'oxygène dissous et de la présence d'agent complexant [28]. Le chlorure et le sulfate de manganèse présentent une bonne solubilité.

Dans l'eau de mer, les concentrations en manganèse varient de 0,5 à $6 \mu\text{g.L}^{-1}$ suivant les zones. Les eaux souterraines ont des teneurs de l'ordre de 1 mg.L^{-1} , tandis que les eaux de surface en contiennent généralement moins de $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ [28]. Enfin, l'eau potable contient 5 à $25 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Au-delà de 1 mg.L^{-1} dans l'eau, le manganèse cause un effet toxique. L'ion métallique libre est souvent le plus toxique. Sa toxicité est réduite quand il est lié à des particules colloïdales ou à de la matière organique. Le manganèse (n°CAS 7439-96-5)³ est considéré comme le moins toxique de métaux pour l'homme par voie orale et peu de cas de toxicité due à l'eau de boisson sont rapportés. Cependant une ingestion de 20 mg par jour est estimée causer des symptômes de toxicité chez les personnes génétiquement sensibles [29].

1.4.4.3 Alimentation solide

L'alimentation est la principale source de manganèse pour la population générale. La prise quotidienne moyenne varie de 2 à 9 mg , selon les aliments; toutefois, elle pourrait atteindre 11 mg dans le cas des régimes végétariens, ou de la consommation d'aliments riches en manganèse tels que les céréales complètes ($0,41 - 41 \mu\text{g.g}^{-1}$), les noix ($18 - 47 \mu\text{g.g}^{-1}$), les légumineuses ($2,2 - 6,7 \mu\text{g.g}^{-1}$) et le thé ($0,4 - 1,3 \text{ mg}$ par tasse). La viande, le poisson et les œufs ont des teneurs en manganèse inférieures ($0,1 - 4 \mu\text{g.g}^{-1}$).

Enfin, les produits laitiers sont les aliments les moins riches en manganèse; ils en contiennent entre 0,02 et $0,5 \mu\text{g.g}^{-1}$ [9, 22, 27]. Le lait maternel contient peu de manganèse ($< 0,55 \mu\text{g.L}^{-1}$), mais la rétention de cet élément chez le nourrisson est importante et les cas de carence ne

3. Fiche issue du répertoire toxicologique (Commission de la Santé et de la Sécurité au Travail / Québec)

sont pas fréquents [29]. Cawte et Florence (1987) [4] ont observé des concentrations en manganèse pouvant aller jusqu'à $720 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, dans des légumes ayant poussé sur des sols exceptionnellement riches en manganèse, sur l'île de Groote Eylandt en Australie.

1.5 Conclusion

Les principales répercussions environnementales des installations de gestion des résidus et des stériles comprennent les incidences liées à l'emplacement du site et à l'occupation des sols correspondante, ainsi que les éventuelles émissions d'effluents et de poussière durant l'exploitation ou la phase d'entretien après fermeture.

Le choix de la méthode de gestion des résidus et/ou des stériles à appliquer dépend principalement d'une évaluation de trois facteurs, à savoir :

- le coût,
- les performances environnementales,
- le risque d'accident.

La mise au point d'un procédé visant la récupération du manganèse résiduel, contenu dans les rejets de l'usine de traitement pourrait être, sans aucun doute, une solution d'une grande importance. Ce mode de gestion de ces résidus pourrait être qualifié de technique "émergente" dans la mesure où l'élimination du manganèse par extraction va permettre d'atténuer considérablement son impact environnemental. Tandis que sur le plan économique, la réduction des pertes de manganèse au niveau des rejets va permettre d'améliorer l'efficacité globale de l'entreprise point de vue productivité.

Chapitre 2

Métallurgie Extractive du Manganèse

Le manganèse (Mn) est un métal dur et cassant de couleur grise et blanchâtre et il s'agit du deuxième métal lourd le plus abondant au monde, de même que du douzième élément le plus courant observé dans la croûte terrestre. Le manganèse existe rarement à l'état pur, il est plutôt combiné à d'autres éléments qui composent près de 300 minéraux. Le manganèse est extrait de plusieurs minerais oxydés. Parmi ceux-ci, il y a notamment la pyrolusite (le dioxyde de manganèse), le psilomélane (un oxyde de manganèse de baryum hydraté), ainsi que le manganèse des marais (oxydes de manganèse de compositions diverses).

2.1 Emplois

Le manganèse est l'un des métaux les plus utilisés dans le monde. À ce titre, il arrive en quatrième place après le fer, l'aluminium et le cuivre. Il entre dans la composition, à un certain pourcentage, de milliers d'articles en métal utilisés quotidiennement. La désignation du manganèse comme minéral industriel est attribuable à son emploi non métallurgique dans divers produits aussi diversifiés que les engrais, la vitre, les parfums, la brique, et les systèmes de purification de l'eau. Plus de 90% du manganèse extrait dans les mines du monde entier est destiné à la fabrication de l'acier. En moyenne, une tonne d'acier contient à peu près 7.5 *kg* de manganèse. Aux fins de la fabrication de l'acier, le manganèse a deux fonctions : comme adjuvant et alliage.

- Le manganèse incorporé dans la fusion primaire sert à combiner l'oxygène saturé et le soufre créés au cours des premières étapes de la fusion du minerai de fer. Les scories résiduelles qui flottent ensuite à la surface de l'acier en fusion sont retirées.
- En tant qu'élément d'alliage, le manganèse permet d'accroître la résistance de l'acier, le rendant moins cassant, plus malléable, et plus résistant aux chocs, à l'abrasion et à la corrosion.

Le deuxième débouché mondial le plus important du manganèse concerne la fabrication de piles sèches électriques. La vente mondiale annuelle de piles est évaluée à 50 milliards de

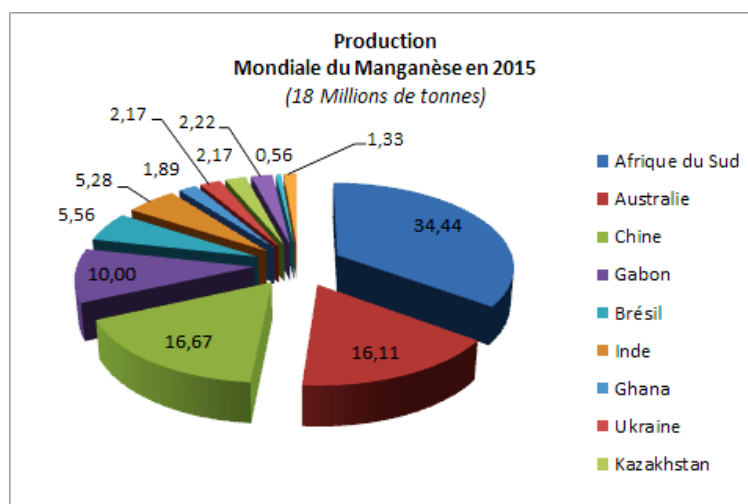


FIGURE 2.1: Production de minerai de manganèse en 2015, en millions de tonnes

dollars et elle augmente constamment [30]. Et l'on s'attend à ce que la demande pour la production de piles électriques connaisse une croissance du même ordre.

2.2 Production et Réserves Mondiales

La production mondiale de minerai est estimée à 18 Mt en 2014. Assurée principalement par huit pays : l'Afrique du Sud, 1^{er} producteur mondial, l'Australie, la Chine, le Gabon, le Brésil, l'Inde, le Ghana et l'Ukraine (Fig. 2.1). Les principaux producteurs de minerai de manganèse à haute teneur sont le groupe australien *BHP Billiton*, le français *Eramet* et le brésilien *Vale*.

En 2015, les réserves mondiales de minerai de manganèse d'une teneur supérieure à 35% de Mn étaient estimées à 570 Mt (*U.S. Geological Survey, 2015*) [31]. L'Ukraine, l'Afrique du Sud et l'Australie possèdent environ 70% des réserves. Le reste des réserves se répartie entre le Brésil, la Chine, l'Inde, le Gabon, et le Mexique.

2.3 Extraction du Manganèse

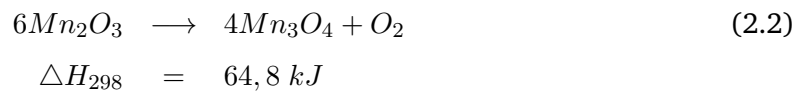
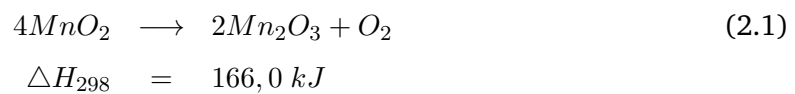
Les minerais de manganèse à haute teneur ($> 35\% \text{ Mn}$) sont généralement traités par les différents procédés pyrométallurgiques en vue d'obtenir le manganèse sous une forme appropriée d'alliage métallique. Alors que, les minerais de manganèse de qualité inférieure ($< 35\% \text{ Mn}$) subissent dans un premier temps un prétraitement pyrométallurgique sous forme d'un grillage réducteur, suivie d'un traitement hydrométallurgique pour la production de dioxyde de manganèse chimique (CMD), manganèse électrolytique (EM) ou du dioxyde de manganèse électrolytique (EMD).

Cependant, plusieurs procédés basés sur une lixiviation réductrice directe ont été étudiés et mis au point pour la valorisation des minerais ayant des teneurs faibles en manganèse. Ces procédés font appel aux différents réducteurs chimiques à savoir ; le fer ferreux, le dioxyde de soufre, le cuivre cuivreux, le peroxyde d'hydrogène, l'acide nitreux ainsi que des réducteurs organiques et biologiques et même de l'électro-réduction.

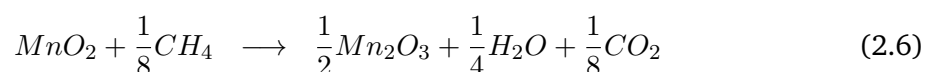
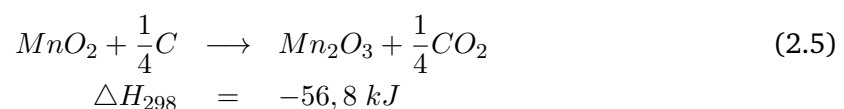
Parmi les procédés ayant pu franchir les étapes avancées de la recherche et atteindre un stade d'exploitation, on peut citer deux, le premier dont la lixiviation se fait en présence de dioxyde de soufre et le deuxième où la réduction se fait par l'ion ferreux. Ce dernier cas, exige que le fer utilisé comme réducteur soit particulièrement disponible et bon marché. Le procédé basé sur une lixiviation par le dioxyde de soufre a été exploité avec succès à l'échelle pilote, les tests ont permis de dégager des résultats de performance jugés prometteurs [32, 33].

2.3.1 Pyrométallurgie du manganèse

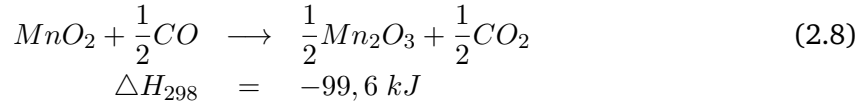
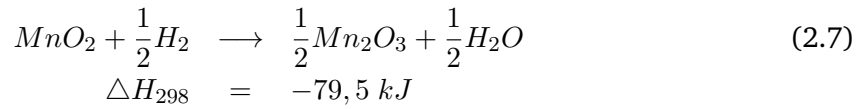
La métallurgie extractive relative à des minerais de qualité métallurgique ($> 35\% Mn$) sont généralement traités par des techniques pyrométallurgiques. Ces techniques sont très semblables à celles appliquées aux industries sidérurgiques. La réduction du manganèse de l'état MnO_2 jusqu'à l'obtention du métal Mn , se déroule en quatre étapes principales (voir les équations 2.1 ; 2.2 ; 2.3 ; 2.4).



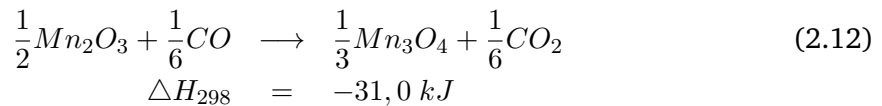
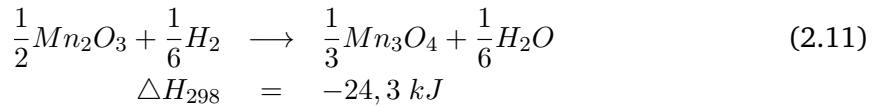
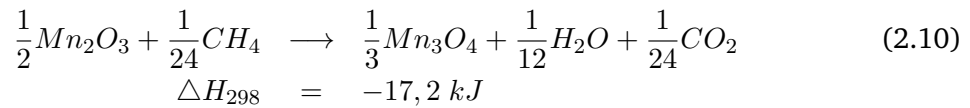
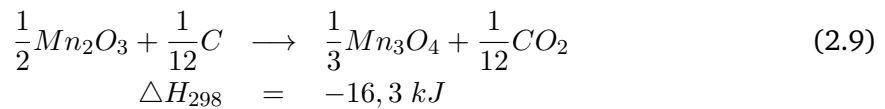
La réaction de réduction est fortement exothermique et s'opère en présence de réducteur comme le carbone, le méthane et le monoxyde de carbone, selon les réactions chimiques suivantes :



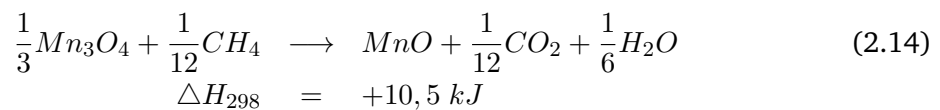
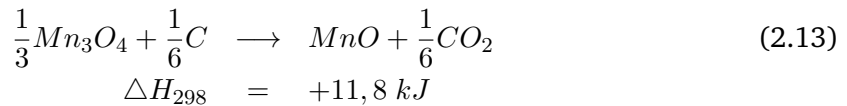
$$\Delta H_{298} = -58,6 \text{ kJ}$$

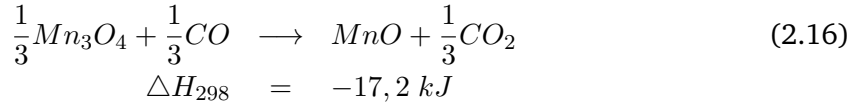
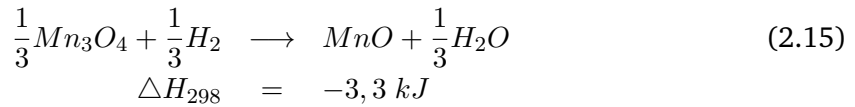


La réduction de Mn_2O_3 est également exothermique en présence des mêmes agents réducteurs. La réaction est décrite par les équations suivantes :



La troisième étape est la réduction de Mn_3O_4 , qui est endothermique avec du carbone ou du méthane et exothermique avec de l'hydrogène ou du carbone :





La dernière étape qui est la réduction de MnO , est plus difficile et nécessite un fort potentiel de réduction. Pour que la réaction se déroule convenablement, certaines conditions d'ordre thermodynamiques doivent être satisfaites, à savoir : la présence de carbone est nécessaire, une pression partielle de monoxyde de carbone de 101,3 kPa et une température de 1420 $^{\circ}C$.

Cependant, la formation de carbures de manganèse en présence de carbone abaisse la température de réaction à 1300 $^{\circ}C$. La réaction globale fortement endothermique est décrite comme suite :



Cette réaction globale, en principe c'est la somme de deux réactions élémentaires suivantes :



La réaction (2.19) assure le maintien d'un fort potentiel de réduction. En raison de l'importance à la fois du monoxyde de carbone et du carbone comme agents réducteurs dans la production des alliages contenant du manganèse, ceux-ci seront discutés un peu plus en détail dans ce qui va suivre.

Il est possible de calculer le rapport CO/CO_2 nécessaire à la réduction des monoxydes de manganèse en tenant compte de la relation entre les pressions partielles d'oxygène et les constantes d'équilibre pour les réactions (2.1)- (2.4) :

$$K_{p(2.1)-(2.4)} = p_{O_2} \quad (2.20)$$

En supposant que l'activité des phases solides correspond à l'unité la constante d'équilibre de la réaction suivante :



qui est :

$$\frac{1}{K_p} = \frac{p_{CO}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{CO_2}^2} \quad (2.22)$$

Les potentiels d'oxygène des réactions individuelles à différentes températures peuvent être calculés à partir des relations suivantes :

$$G^\circ = -RT \ln K_p \quad (2.23)$$

$$G^\circ = -RT \ln p_{O_2} \quad (2.24)$$

Ceci est représenté graphiquement dans le diagramme Richardson [34] (voir Fig. 2.2). De même pour l'utilisation d'hydrogène comme agent réducteur. Bien que la réduction de MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 et a lieu à de faibles pressions partielles de CO , la présence de carbone est nécessaire pour la réduction de MnO . Dans ce cas, la réaction suivante est important :



et pour laquelle la pression partielle d'oxygène en fonction de la température est exprimée par la relation :

$$\log p_{O_2} = -\frac{11\,672}{T} - 9,16 \quad (2.26)$$

La réaction (2.25) dépend fortement de la pression qui est fonction de la variation du nombre de moles de gaz, d'où l'importance, qui apparait à nouveau, du diagramme Richardson. Le diagramme peut être utilisé pour prévoir les conditions dans lesquelles la réduction de MnO peut se produire favorablement (voir les équations. 2.17 ; 2.18 ; 2.19).

Cependant, les carbures de manganèse sont toujours formées lors de la réduction de MnO avec du carbone, ce qui engendre une baisse de la température à laquelle se produit la réaction. Par conséquent, les produits obtenus par le processus de fabrication contiennent toujours du carbone. Le diagramme de phase relatif au système "manganèse-carbone" montre bien que le point de fusion augmente avec la teneur en carbone [35] (Fig. 2.3).

À titre indicatif, le ferromanganèse commercial (76% Mn , 16% Fe) contient environ 7% de carbone.

2.3.2 Pyro-hydr métallurgie de manganèse

Un pré-traitement pyrométallurgique suivi par un traitement hydro-métallurgique joue un rôle important dans le traitement des minerais de manganèse à faible teneur. Cette technique s'apprête le mieux aussi pour la valorisation des nodules marins, contenant des quantités non négligeable de Ni , Co et le Cu sous forme d'oxyde [36].

La rupture de ces réseaux par réduction pyrométallurgique ou par une dissolution réductrice hydrométallurgique est une étape essentielle pour la récupération des éléments métal-

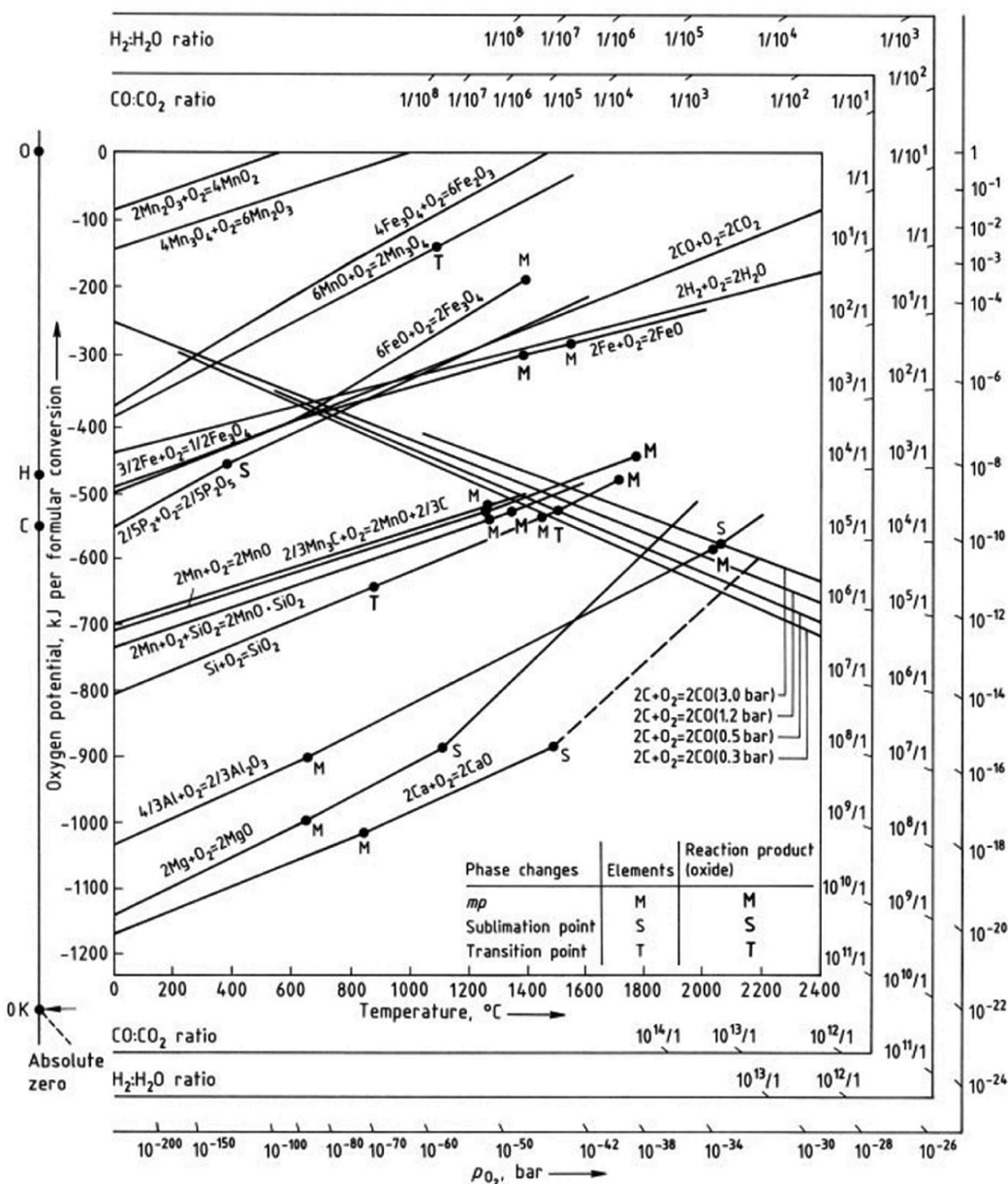


FIGURE 2.2: Effet conjoint de la température et du potentiel d'oxygène sur l'équilibre des différents systèmes d'oxydes métalliques

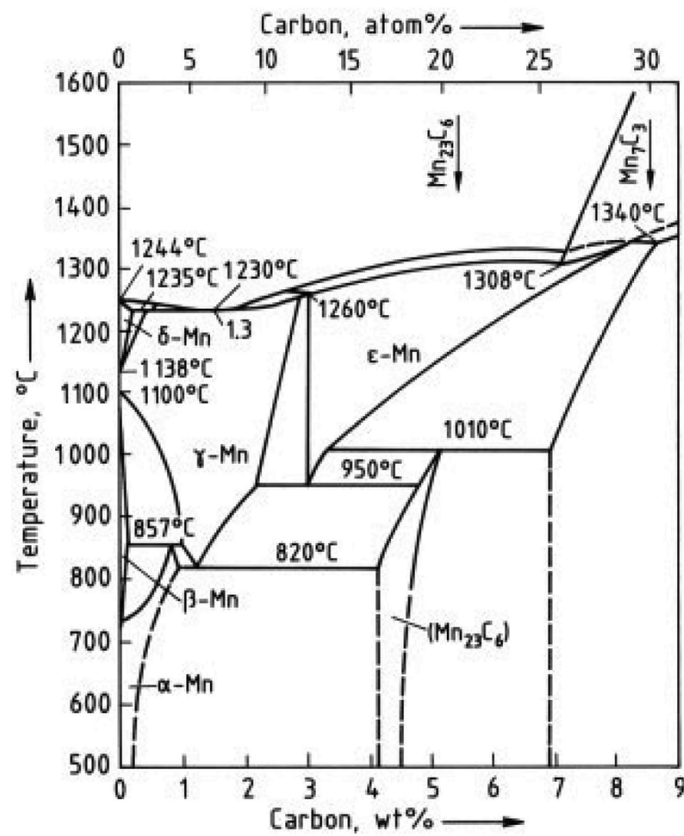


FIGURE 2.3: Diagramme des phases pour le système manganèse - carbone

liques de valeurs. Par rapport aux procédés hydrométallurgiques purs, le fait d'introduire le traitement pyrométallurgique permet d'avoir de meilleurs résultats dans la récupération de Ni , Co , Cu ainsi que Mn à partir des nodules polymétalliques marins [36]. Toutefois, il faut signaler que la technique pyro-hydrmétallurgique est une technique, bien qu'elle est efficace, reste onéreuse par le fait qu'elle est consommatrice d'énergie.

Dans le cas d'un grillage sulfatant, les minerais de manganèse ou d'autres ressources minérales porteurs de manganèse subissent un grillage en présence d'acide sulfurique ou du sulfate d'ammonium en vue de convertir le manganèse en un sel soluble.

La sulfatation peut se faire aussi par le SO_2 gazeux, dans ce cas le SO_2 joue un double rôle dans le processus de sulfatation : un réducteur et un agent de sulfatation [37]. Le recyclage des piles usagées zinc-carbone avec production de sulfates de manganèse et de zinc a été étudié en faisant appel au grillage sulfatant suivi par lixiviation à l'eau [38].

Le procédé comporte plusieurs étapes : la première étape consiste à une séparation mécanique et une lixiviation à l'acide sulfurique, puis en deuxième étape on a un grillage sulfatant en présence d'acide sulfurique ou bien de sulfate d'ammonium. La récupération du manganèse et du zinc se fait par lixiviation à l'eau. Le taux d'extraction maximal (93,4%) est obtenu en utilisant le sulfate d'ammonium au cours de l'opération de grillage.

En règle générale, les méthodes les plus couramment utilisées dans l'industrie de manganèse restent soit la fusion directe qui permet d'obtenir le manganèse à l'état métallique (alliage), soit une réduction par grillage à environ $700 - 900^\circ C$ suivi par lixiviation à l'acide sulfurique. La réaction de réduction peut être présentée comme suit :



Le sulfate de manganèse obtenu en cette étape pourrait être considéré en lui-même comme produit final, ou bien intermédiaire dans le cas où le processus d'extraction se poursuit jusqu'à l'obtention du manganèse métal par voie électrolytique [39].

2.3.3 Hydrométallurgie du manganèse

2.3.3.1 Processus de lixiviation réductrice

Le schéma général du processus de lixiviation implique impérativement une étape de réduction chimique quelle que soit la technique mise en oeuvre, que ce soit une biolixiviation ou même une électro-lixiviation acide. À l'exception de la lixiviation des minerais où le manganèse se trouve à l'état d'oxydation +2 ($Mn(II)$). L'étape suivante après la lixiviation, consiste pour l'essentiel à des opérations de purification de la solution de lixiviation obtenue, elle est réalisée soit par précipitation soit par une extraction par solvant. Au terme de ces étapes, la récupération finale du manganèse se fait par voie électrolytique.

2.3.3.2 Lixiviation réductrice par le fer ferreux (Fe^{2+})

Une étude menée par Das et al. (1982) [40] a montré que dans un minerai à faible teneur en manganèse la réaction de MnO_2 en milieu aqueux avec le sulfate ferreux peut se produire de trois façons :

neutre avec une solution de sulfate ferreux



avec une solution de sulfate ferreux et en présence d'une quantité faible d'acide



et avec une solution de sulfate ferreux et une quantité en excès d'acide



Plus de 90% de manganèse peut être extrait par lixiviation en présence d'une quantité stœchiométrique de sulfate ferreux à $90^\circ C$ pendant 1 h avec un rapport solide-liquide de 1/10. Le mélange réactionnel obtenu dans les conditions ci-dessus présente un aspect gélatineux qui est difficile à filtrer. L'ajout d'une quantité d'acide sulfurique permet de remédier à ce problème et facilite ainsi l'extraction du manganèse. Cependant, la modification du pH entraîne un taux d'extraction de 3 à 4 fois plus important de fer [40].

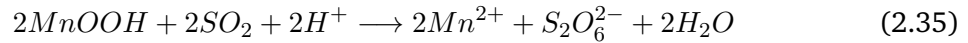
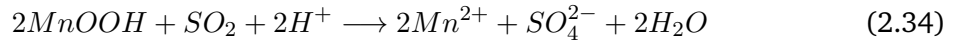
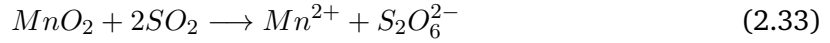
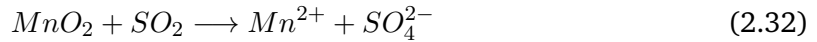
Un procédé a été proposé et optimisé par Dundas et A. gviniashvili (1999) [41] pour la récupération du manganèse à partir de boues d'électrolyse formées au cours de la production électrochimique de dioxyde de manganèse. Ces boues contiennent une quantité non négligeable de manganèse sous forme d'oxydes. La récupération du manganèse en utilisant le $FeSO_4$ comme agent de lixiviation a été menée avec succès. La purification de la solution résultant de l'attaque par élimination du fer a été réalisée en introduisant dans la solution des ions carbonates.

2.3.3.3 Lixiviation par SO_2 /Sulfite

Le dioxyde de soufre SO_2 et les sels à base de sulfite sont considérés comme des agents réducteurs efficaces pour les minéraux d'oxyde supérieurs de manganèse, tels que MnO_2 , Mn_2O_3 ,...

On peut dire qu'il y a une assez large documentation dans la littérature scientifique qui s'est intéressé à l'hydrométallurgie des nodules marins et des minerais pauvre de manganèse et qui a fait le plus souvent appel au dioxyde de soufre en solution aqueuse. Des propositions en mode de contact ont également été étudiées et optimisées, que ce soit pour une lixiviation par percolation ou par agitation en autoclave sous pression.

Les réactions qui peuvent se produire lors de la lixiviation des oxydes de manganèse [42] :



Parmi les recherches qui se sont intéressées à l'étude cinétique du système MnO_2/SO_2 , on peut citer [43, 44, 45] et [46]. Les résultats ont montré que la cinétique de dissolution est rapide avec un taux de récupération $> 95\%$ Mn réalisé seulement en 10 minutes environ. La vitesse de la réaction a été jugée de premier ordre par rapport à la concentration en SO_2 et que deux fois la quantité stoechiométrique de SO_2 a été nécessaire pour la dissolution du manganèse [47]. La faible énergie d'activation apparente estimée à $16,6 \text{ kJ/mol}$, laisse supposée que la cinétique de la réaction de dissolution est contrôlée par la diffusion de SO_2 à la surface de contact.

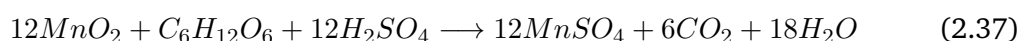
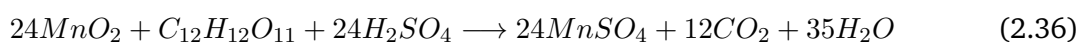
Dans le cas où la lixiviation se fait par percolation [33, 48], le taux d'extraction dépend essentiellement de la concentration en SO_2 et de l'acidité de la solution de lixiviation, ces facteurs régissent les conditions thermodynamiques du système. Le pH doit être maintenu au-dessous du pKa (environ égal à 7) et la concentration de SO_2 autour de la valeur de saturation (6%). La température ambiante et une faible granulométrie jouent en faveur de la récupération. Le taux d'extraction maximal a été obtenu en 15 à 20 jours de lixiviation. Dans le cas où le minerai contenait de la goethite ou de la sidérite, la dissolution du fer a été jugée significative. Les essais de percolation réalisés ont montré que la dissolution du calcium pourrait être largement évitée en opérant uniquement avec un faible débit de la solution de lixiviation. Dans ces conditions plus de 90% de récupération pourrait être atteinte.

La solution de lixiviation contenant principalement $MnSO_4$ et des impuretés essentiellement du fer et du zinc, subit une opération de purification par extraction liquide-liquide en utilisant 20% de DEHPA dans le kérosène. L'extraction du $Fe(III)$ est réalisée à pH 1,5 – 1,8, alors que le Zn^{2+} est extrait à un pH égal à 4.

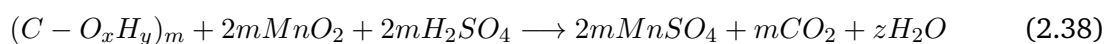
La principale préoccupation sur l'application de SO_2 en milieu aqueux pour l'extraction du manganèse par percolation, c'est la difficulté de limiter les émissions de SO_2 et de contrôler l'acidité, ce qui semble être difficile et coûteux.

2.3.3.4 Lixiviation par des réducteurs organiques

Plusieurs réducteurs organiques comme les sucres, les acides ou même la cellulose de bois ont été utilisés comme réducteur des oxydes de manganèse. Des effluents industriels à charge organique ont été utilisés également avec un succès assez marqué [49, 50, 51]. Les réactions chimiques qui se déroulent lors de la dissolution du dioxyde de manganèse en présence de saccharose ou le glucose peuvent être décrits par les réactions suivantes :



Ces résultats suggèrent que les produits des réactions sont sous une forme soluble pendant le processus de lixiviation. Ce qui laisse supposer que, la réaction entre le dioxyde de manganèse et les différents carbohydrates dans une solution de H_2SO_4 peut être écrite comme suit [52, 53] :



En milieu acide sulfurique, le glucose est oxydé en passant par la formation de plusieurs intermédiaires tels que les acides poly-hydroxylés et mono-carboxyliques. Les produits de la réaction du glucose ont été identifiés en utilisant une HPLC [54]. L'acide formique a été identifié et quantifié en tant que composant majeur. Des acides poly-hydroxylés, en particulier l'acide glycérique et glycolique, ont été trouvés en très faible quantités avec des traces d'acide gluconique.

2.3.3.5 Bio-lixiviation réductrice

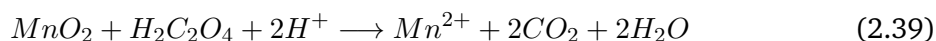
En plus des travaux qui se sont consacrées à l'étude des processus de lixiviation chimique, on peut trouver un certain nombre de recherches qui ont mis l'accent sur le traitement des minerais par biolixiviation. Ce type de traitement fait appel généralement à des micro-organismes du genre hétérotrophes [33, 55].

Le mécanisme qui décrit le processus d'attaque par biolixiviation peut être considéré direct ou indirect. Dans le cas où le processus de lixiviation est considéré direct, les bactéries dans ce cas, sont capables d'utiliser le MnO_2 comme une source d'oxygène (accepteur final d'électrons) dans la chaîne respiratoire de leur métabolisme, au lieu d'utiliser l'oxygène de l'air. Dans le mécanisme indirect, le processus réducteur est associé à la formation de composés réducteurs, résultant de leur métabolisme. Dans les deux cas cités en haut, on peut dire que le processus biologique se produit en présence d'une source de carbone et d'une énergie d'origine organique.

Le mécanisme indirect c'est le processus le plus fréquent, il s'établit à travers la produc-

tion d'acides organiques, essentiellement l'acide oxalique et l'acide citrique dans le milieu de lixiviation. Ces acides jouent le rôle de réducteurs des oxydes de manganèse [56].

D'après la littérature, l'acide oxalique est potentiellement plus important que l'acide citrique à cause de son activité réductrice de MnO_2 selon la réaction suivante [33] :



Une étude menée par Acharya *et al.* (2001) [57], concernant l'extraction du manganèse à partir d'un minerai de pyrolusite à faible teneur. Les micro-organismes utilisés étaient une culture fongique indigène "*Penicillium citrinum*" isolée de la surface du sol appartenant au même site minier (Joda-Orient d'Orissa en Inde). L'extraction a pu atteindre un taux de récupération de 64% de manganèse dans les 30 jours de traitement.

Dans le même esprit d'essai, des chercheurs en Grèce et en Italie ont mis au point un procédé semi-continu pour le traitement d'un minerai mangano-ferreux par biolixiviation, en utilisant des micro-organismes hétérotrophes mixtes [55]. Le minerai qui titre en moyen 17 à 20% de manganèse est mis en suspension à une densité de pulpe de 20%. Le taux d'extraction réalisé dans ces conditions était de 95 à 100% de manganèse, obtenu en 36 à 48 h de traitement.

L'étude de faisabilité technique du processus a été mise en évidence à travers les résultats expérimentaux. Cependant, plusieurs problèmes doivent être résolus afin de permettre une application à grande échelle, tels que l'élimination de la biomasse, la purification de la solution de lixiviation avant l'extraction finale du manganèse et en fin le coût élevé du procédé qui a été observé.

2.3.3.6 Production du manganèse par voie électrolytique

L'électrolyse est un processus important pour la production du manganèse électrolytique (EM) de haute pureté. Le manganèse électrolytique produit à partir du sulfate de manganèse en solution est utilisé principalement dans la production des alliages d'acier, en particulier dans les aciers spéciaux tels que les nuances d'acier inoxydable à faible teneur en carbone.

La purification de la solution destinée pour l'électrolyse est une étape impérative afin d'éliminer les différents impuretés présents dans la solution. Le fer(II) est généralement éliminé par précipitation sous forme d'hydroxyde à pH 3–4 alors qu'autres éléments métalliques telles que *Ni*, *Co*, *Cu*, *Zn* sont éliminés par précipitation en tant que des sulfures. La solution de $MnSO_4$ ainsi épurée peut être utilisée pour la production de manganèse électrolytique.

Les recherches ont montré que la concentration en $MnSO_4$ est l'un des paramètres clés nécessaires pour atteindre un rendement élevé en courant [58]. Une concentration élevée en $MnSO_4$ peut améliorer nettement le rendement du courant anodique et cathodique à la fois.

Au niveau du compartiment cathodique l'utilisation de $(NH_4)_2SO_4$ comme électrolyte de fond à une concentration élevée améliore fortement la qualité du manganèse métal obtenu

avec un rendement du courant plus élevé, tandis que l'augmentation de la concentration en H_2SO_4 entraîne un rendement anodique faible mais avec une meilleure pureté en MnO_2 [58]. Des conditions typiques de fonctionnement d'une cellule d'électrolyse sont données dans le tableau (2.1) [54] .

Ces valeurs sont approximatives et varient considérablement d'une installation à l'autre. Les valeurs en rendements du courant les plus souvent enregistrées sont comprises entre 42 et 62%. Ces valeurs dépendent largement de la nature et de la concentration d'électrolyte utilisé dans chacun des compartiments.

Les réactions électrochimiques qui se produisent dans la cellule sont les suivantes [59] :

A la cathode



Au diaphragme



A l'anode

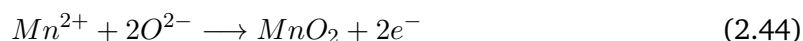


TABLE 2.1: Electrolyse du manganèse à partir d'une solution de $MnSO_4$,

Conditions	Valeurs
Catholyte	
$MnSO_4$	30 - 40 (g/L)
$(NH_4)_2SO_4$	125 - 150 (g/L)
SO_2	0,3 - 0,5 (g/L)
Anolyte	
$MnSO_4$	10 - 20 (g/L)
H_2SO_4	25 - 40 (g/L)
$(NH_4)_2SO_4$	125 - 150 (g/L)
Densité de courant	43-65 (mA/cm ²)
pH	6 - 7,2
ddp	5,1
Température	20°C
Rendement du courant	60 - 70%

L'électrolyse de l'eau est largement responsable de l'efficacité limitée du processus électrolytique. La consommation électrique est généralement entre 9000 – 12000 kwh/t . En fonction de la densité de courant le temps de dépôt peut varier entre 12 et 30 h .

Au cours de l'électrolyse, à mesure que l'épaisseur du métal augmente au niveau de la cathode l'efficacité du courant se voit chuté, un compromis doit donc être fait entre le rendement des courants et une production métallique qui doit répondre aux exigences du marché point de vue épaisseur. Une épaisseur de 1,5 à 2,0 mm est considérée comme optimale.

2.4 Conclusion

Actuellement pour des raisons économiques les minerais de manganèse à faible teneur ($< 40\% Mn$) ainsi que les nodules marins polymétalliques ne peuvent pas être traités par pyrométallurgie, car c'est une technique fortement consommatrice d'énergie.

Par rapport à la pyrométallurgie, l'hydrométallurgie est moins coûteuse en énergie du fait que les opérations sont effectuées à des températures bien inférieures. Le facteur de taille est aussi à considérer car de petites unités peuvent être conçues à des coûts réduits. Elle permet aussi le traitement de minerais plus pauvres tout en améliorant le raffinage et le rendement d'extraction.

Un certain nombre de procédés hydrométallurgiques extractifs du manganèse ont été mis au point, à la fois dans des milieux acides et basiques. Parmi les différentes méthodes développées et qui ont été largement étudiées on peut citer ceux qui se sont fondé sur la lixiviation réductrice de $Mn(IV)$ à $Mn(II)$. Les différents réducteurs chimiques mis en œuvre dans ces procédés, sont essentiellement SO_2 en milieux aqueux, les sels du fer ferreux ainsi que l'effet réducteur des matières organiques dissoutes.

Les principales méthodes de récupération du manganèse à partir de la solution de lixiviation comprennent l'électrolyse pour la production du dioxyde de manganèse électrolytique (EMD), l'extraction électrolytique pour la production du manganèse métal (EM) et le procédé chimique pour la production du dioxyde de manganèse chimique (CMD). Les étapes de purification sont nécessaires et sont fonction à la fois de la nature des impuretés présentes dans la solution et aussi du type de production.

Chapitre 3

Considérations Théoriques de la Cinétique Hétérogène

3.1 Généralité

La plupart des réactions chimiques complexes doivent être décrites par la succession d'étapes élémentaires qui engendrent des modifications structurales simples ou des commutations de valence localisées. La vitesse globale d'une réaction ne dépend toutefois que de la cinétique de l'étape la plus lente, sa faible vitesse relative s'imposant alors à l'ensemble du phénomène, cette transformation est l'étape cinétiquement limitante de la réaction.

Dans le cas des réactions entre deux phases distinctes, il faut noter que la transformation ne peut être hétérogène que dans une de ses étapes. Si cette dernière ne correspond pas à l'étape cinétiquement limitante, la transformation globale pourra donc être régie par des lois de cinétique homogène. Par conséquent, l'hétérogénéité du milieu réactionnel n'entraîne pas nécessairement que le phénomène global ait les caractéristiques cinétiques d'une réaction hétérogène.

Parmi ces caractéristiques, il faut remarquer que les réactions hétérogènes ont nécessairement lieu dans les zones de contact entre les différentes phases en présence. Il existe donc une zone réactionnelle d'épaisseur souvent faible séparant les phases et qui porte le nom de front de réaction ou d'interface réactionnelle. La réaction ne peut alors se dérouler que s'il y a apport de matière vers cette interface, apport résultant de phénomènes de diffusion.

Les réactions hétérogènes sont donc conditionnées à la fois par la transformation chimique se déroulant dans le front de réaction et par divers transports de matière nécessaires au renouvellement des espèces réagissantes et à l'élimination des produits. Leur étude, par l'analyse cinétique, ne peut alors être réalisée qu'en accélérant ou ralentissant l'un ou l'autre groupe de processus, de manière à mettre en évidence l'effet d'un seul d'entre eux.

Comme il sera détaillé au paragraphe 3.2, le choix judicieux des concentrations en réactifs, de l'agitation et de la température du système hétérogène, permet d'accroître consi-

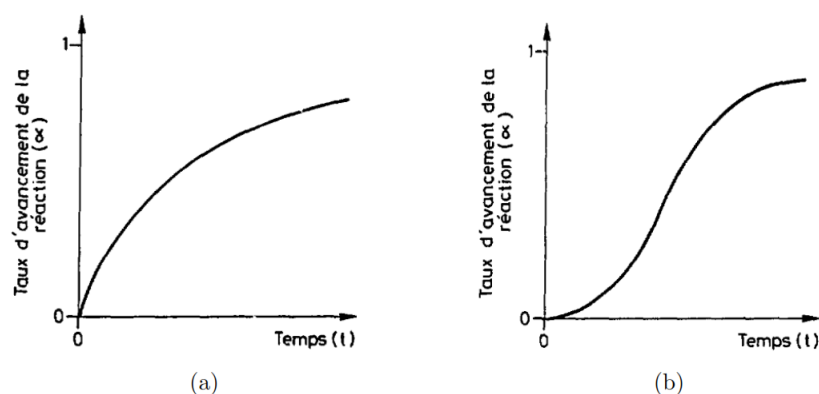


FIGURE 3.1: Courbes cinétiques d'un processus hétérogène traduisant l'évolution strictement monotone (a), et celle de forme sigmoïde (b)

dérablement la vitesse de diffusion de la matière au niveau de l'interface réactionnelle. La transformation chimique interfaciale devient alors l'étape cinétiquement limitante et peut donc être étudiée plus facilement. C'est d'ailleurs uniquement cette transformation qui peut être étudiée, et dont l'analyse conduit à la compréhension du mécanisme hétérogène, les processus de diffusion étant pour leur part implicites et pouvant être rendus négligeables par le choix des conditions expérimentales.

Si l'on considère désormais l'ensemble de ces réactions, dont la vitesse n'est en principe limitée par aucun processus de diffusion, on constate alors qu'elles se rangent en deux groupes principaux :

- Pour les unes, l'allure globale du phénomène est simple. La courbe représentant le degré d'avancement α de la réaction, c'est à dire la fraction de réactif transformé en fonction du temps, est alors une fonction monotone du début à la fin de la réaction (Fig. 3.1 (a)).
- Pour les autres, la vitesse ne varie pas de manière monotone et les courbes représentant α en fonction du temps présentent une forme sigmoïde (Fig. 3.1 (b)).

De nombreuses observations ont été effectuées par divers auteurs dans le cas où les courbes de transformation ont une allure sigmoïde[60]. Elles ont montré que le phénomène est amorcé en différents points à la surface du solide (germes), et ne concerne au début que ces zones souvent très limitées en nombre. Ce n'est que dans les stades ultérieurs que les domaines réactionnels s'étendent progressivement jusqu'à la totalité du solide (Fig. 3.2). Ces phénomènes sont donc ceux pour lesquels le produit de la réaction n'apparaît pas uniformément, mais seulement au niveau de points isolés. Des modèles cinétiques décrivant l'apparition de ces zones, lors du processus de germination (ou nucléation), ont ainsi été élaborés, permettant l'exploitation des courbes expérimentales [61, 62].

Ces phénomènes de nucléation, ou plus généralement d'induction locale, sont à l'évidence une caractéristique générale de toute réaction hétérogène, le front réactionnel devant néces-



FIGURE 3.2: Formation et croissance de germes à la surface d'un grain de matière

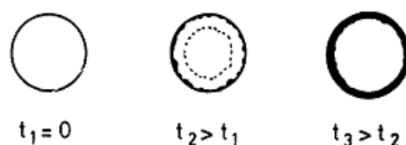


FIGURE 3.3: Formation d'une interface continue par germination rapide

sairement être amorcé à divers endroits de la surface du solide. Dans certains cas, pourtant, cette induction est si rapide et se produit en des points si nombreux à la surface des grains, qu'il y a pratiquement formation instantanée d'une interface continue entourant ceux-ci (Fig. 3.3). La plupart des réactions à vitesse constamment décroissante (Fig. 3.1 (a)) correspondent très vraisemblablement à ce modèle.

Ces transformations chimiques, où l'on observe une attaque sensiblement uniforme de toute la surface des échantillons, constituent un groupe important parmi l'ensemble des processus hétérogènes. La plupart des réactions entre solides et liquides, et en particulier la majorité des dissolutions et des attaques par des réactifs liquides, appartiennent en effet, semble-t-il, à cette classe [60].

Outre la compréhension qualitative du mécanisme, l'étude cinétique et la modélisation des courbes expérimentales permettent de déterminer des paramètres caractérisant la vitesse de la transformation. Si l'on suppose que toutes les parties de l'interface réactionnelle sont directement accessibles aux réactifs fluides, et que toutes ces parties ont des propriétés identiques (phase solide isotrope), la vitesse de réaction est identique en chaque point. La vitesse

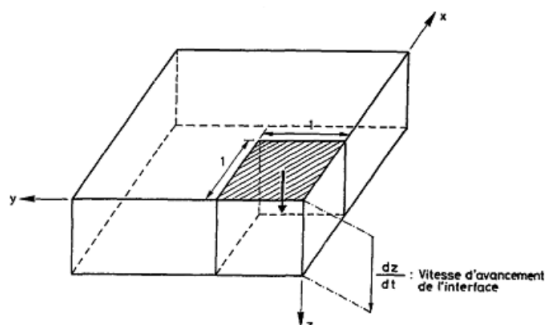


FIGURE 3.4: Schématisation de la progression linéaire de l'interface réactionnelle

globale de réaction, définie comme étant la quantité totale de solide transformé par unité de temps, est donc proportionnelle à la surface S_i de l'interface réactionnelle, ce que traduit l'équation 3.1.

$$v_t = k_i \cdot S_i \quad (3.1)$$

La constante k_i est la vitesse spécifique de la réaction d'interface, ou vitesse interfaciale spécifique, dont la valeur est ramenée à l'unité d'aire de l'interface réactionnelle. Il est toutefois souvent plus utile, lorsque cela est possible, d'employer une définition exclusivement géométrique de la vitesse interfaciale, représentée par la cinétique d'avancement de l'interface réactionnelle $(\frac{\partial z}{\partial t})$, mesurée suivant une direction perpendiculaire à cette dernière. Dans la première définition, la vitesse pouvait être exprimée par la masse de solide transformé par unité de temps et par unité de surface de l'interface. La valeur ainsi obtenue est égale à la valeur fournie par la deuxième définition $(\frac{\partial z}{\partial t})$, multipliée par la masse volumique (ρ_s) du réactif solide. Elle correspond en effet à la masse du parallélépipède de matière défini géométriquement par une surface d'aire unitaire découpée sur l'interface, et par le vecteur $(\frac{\partial z}{\partial t})$, représentant ainsi la vitesse d'avancement de l'interface (Fig. 3.4).

Très souvent, le phénomène étudié ne correspond pas à une image aussi simple que celle que suggère l'équation (Eq. 3.1). Une phase solide constituée de grains cristallins n'a pas des propriétés identiques en tous ses points. Les différentes faces cristallographiques formant l'enveloppe d'un grain n'ont pas la même réactivité. A cela s'ajoutent les perturbations locales créées par les défauts présents dans le solide (lacunes, atomes interstitiels, impuretés, dislocations). Aussi, en toute rigueur, la vitesse de la réaction doit être écrite sous la forme suivante :

$$v_t = \sum_j (k_i)_j (S_i)_j \quad (3.2)$$

où j indice la totalité des micro-domaines réagissant avec une vitesse spécifique $(k_i)_j$. Dans la majorité des cas, il est donc nécessaire d'introduire le concept de vitesse interfaciale spécifique moyenne, définie par :

$$\bar{k}_i = \frac{\sum_j (k_i)_j (S_i)_j}{\sum_j (S_i)_j} \quad (3.3)$$

Un des objectifs de l'étude cinétique est donc de relier k_i (ou plus souvent $\bar{k}_i$ moyen) aux divers paramètres physico-chimiques de la réaction, à travers une relation du type :

$$\bar{k}_i = f(\text{solide, concentrations, température, } \dots)$$

Les expériences conduisant à la formulation d'une telle équation ne peuvent cependant être conduites sans le respect de certaines règles opératoires exposées au chapitre suivant.

3.2 Choix des Conditions Expérimentales

La mise en œuvre expérimentale des études de cinétique hétérogène est délicate et doit répondre à un certain nombre d'exigences pour que les mesures réalisées soient significatives du processus étudié. Le choix de l'appareillage, des conditions physico-chimiques, ainsi que des caractéristiques du matériau retenu pour réaliser les expériences, sont fondamentaux et déterminent dans une large mesure la qualité de l'étude effectuée.

3.2.1 Choix de l'appareillage

Si l'on cherche à saisir l'ensemble des processus chimiques qui se déroulent pendant la réaction, il faut préserver ceux-ci de toute perturbation provenant d'effets annexes, notamment des limitations dues à une diffusion trop lente de matière, ainsi que des inégalités de température provoquées par des échanges thermiques insuffisants de part et d'autre de l'interface réactionnelle. C'est l'appareillage qui conditionne en grande partie les processus de diffusion de matière et de chaleur.

3.2.1.1 Le réacteur :

La quantité des réactifs utilisés et la taille des réacteurs doivent être déterminés en gardant à l'esprit les exigences des méthodes analytiques employées. Le choix du matériau constituant le réacteur chimique revêt également un caractère fondamental, une parfaite inertie chimique et électrochimique devant être garantie vis-à-vis des solutions et du solide étudiés.

3.2.1.2 L'agitation :

On sait que l'on peut réduire, dans une mesure parfois suffisante, les conséquences d'une diffusion trop lente en mettant le solide en suspension, et en créant un système fluidisé. Le principe de tels réacteurs consiste simplement à soumettre la chambre de réaction à une agitation telle que la poudre subisse une légère fluidisation sur l'ensemble de sa masse et à tout endroit du réacteur. La vitesse des grains par rapport à la phase fluide est alors maximale, une augmentation de la vitesse d'agitation de la suspension ne pouvant plus contribuer à son accroissement. Cette vitesse limite de fluidisation correspond à une épaisseur minimale du film liquide stagnant autour de chaque particule solide, ce qui est particulièrement favorable à une activation des processus diffusionnels interfaciaux.

Chaque grain solide est alors en contact de manière optimale et satisfaisante avec le fluide, et se déplace continuellement dans tout le réacteur. On peut ainsi espérer, non seulement que la réaction progresse également pour tous les grains, mais encore, si l'agitation est suffisante, que le phénomène ne subisse aucune action limitative du fait de processus diffusionnels. Dans de tels systèmes, les transferts d'énergie sont en principe très faciles.

3.2.1.3 Les mesures :

Aux systèmes réactionnels proprement dits doivent être adjoints différents organes destinés à suivre l'évolution de la réaction. Il est évident que le suivi analytique de la réaction doit perturber au minimum le processus étudié. Le cas idéal correspond bien sûr à un réacteur parfaitement fermé, muni de dispositifs de mesure reflétant l'évolution du mélange de substances qui y est contenu.

Le plus souvent toutefois, des prélèvements doivent être réalisés dans la phase fluide afin d'y analyser les produits de réaction. Ces prélèvements peuvent être continus puis réintroduits rapidement dans le réacteur après analyse. Mais s'ils sont discontinus, et surtout s'il n'y a pas réinjection des prises d'échantillons dans le réacteur, le volume des prélèvements doit être très faible afin de ne pas modifier trop fortement les conditions d'expérience.

3.2.2 Choix des conditions de mesure.

Le choix des conditions de mesure vise là encore à isoler du mieux possible la transformation chimique hétérogène de tout phénomène diffusionnel parasite, tout en permettant des mesures simples et précises. Les principaux paramètres ajustables sont alors l'agitation de la suspension, la température, ainsi que les concentrations et la nature des éléments présents dans la solution.

3.2.2.1 La température :

Le contrôle précis de la température est quant à lui très important. En effet, les phénomènes diffusionnels ont pour la plupart une énergie d'activation inférieure à 40 kJ/mol , alors que les réactions chimiques de surface sont davantage activées ($E_a > 40 \text{ kJ/mol}$). Le dépassement d'une température critique peut donc induire une augmentation de vitesse plus importante pour la réaction de surface que pour les étapes diffusionnelles. L'étape cinétiquement limitante peut ainsi changer de nature et correspondre à la diffusion d'espèces en solution si la température est augmentée (Fig. 3.5). La mesure de l'énergie d'activation dans les conditions normalisées utilisées tout au long de l'étude cinétique sera un indice permettant d'identifier la nature de l'étape réactionnelle étudiée.

3.2.2.2 Les concentrations :

Le choix de la quantité des diverses espèces chimiques participant à la réaction est pour sa part moins contraignant et plus facile à maîtriser. Il faut toutefois s'assurer que les concentrations des espèces en solution sont suffisamment élevées pour que l'apport de matière vers l'interface réactionnelle soit plus rapide que la transformation de surface. En effet, le flux de matière provoqué par la diffusion est proportionnel au gradient de concentration entre l'interface réactionnelle et le reste de la solution. Ce flux est donc d'autant plus important

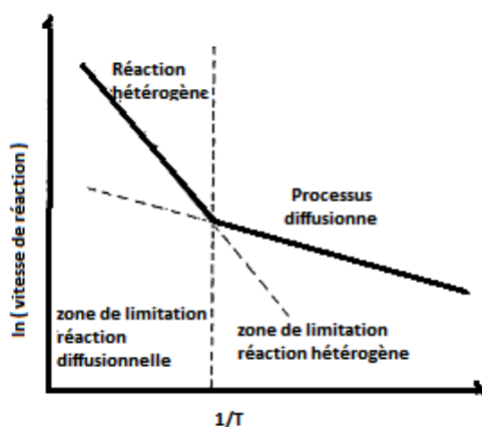


FIGURE 3.5: Nature de l'étape cinétiquement limitante pour une réaction solide/liquide selon la température

que la concentration des espèces présentes en solution est élevée, et cela quelle que soit leur concentration interfaciale.

3.2.3 Choix de l'échantillon solide.

Le choix des réactifs solides utilisés pour les études de cinétique hétérogène détermine d'une manière importante la nature et la qualité des résultats susceptibles d'être obtenus. La diversité des caractéristiques physico-chimiques des matériaux solides (granulométrie, cristallinité, état de surface, impuretés ...) accroît les difficultés liées à ce choix. Certains critères doivent pourtant être respectés.

3.2.3.1 La qualité de l'échantillon :

La représentativité des échantillons, en regard du but de l'étude entreprise, fait partie de ces critères. Si la recherche a en vue des applications industrielles immédiates, il sera avantageux d'utiliser un échantillon se rapprochant autant que possible du minerai ou du corps qui sera soumis au traitement étudié. Si l'on se propose de mener une étude plus fondamentale, il est évident que l'on prendra un réactif aussi pur que possible, de préférence une structure simple et parfaitement caractérisée.

L'étude du comportement chimique du solide impose en outre que l'échantillon jouisse pleinement des propriétés d'un solide, c'est à dire qu'il ne soit ni trop divisé, ni trop poreux. Il doit donc se rapprocher d'un cristal dont le réseau soit aussi parfait que possible, les méthodes d'élaboration du matériau devant être choisies afin d'assurer ces qualités structurales.

3.2.3.2 La granulométrie :

Outre une connaissance correcte de la composition chimique de l'échantillon, incluant l'éventuelle analyse de ses impuretés, la description géométrique des grains est importante. Comme il sera exposé au paragraphe 3.3, consacré au modèle mathématique utilisable pour l'analyse des résultats expérimentaux, l'interprétation des courbes peut être facile et fructueuse si l'on dispose d'une poudre de granulométrie parfaitement déterminée, composée de grains de forme simple.

Elle est en revanche pratiquement impossible dans tous les cas. L'observation des échantillons en microscopie doit donc être réalisée autant que possible afin de s'assurer de l'état géométrique et de surface des grains constituant l'échantillon.

3.3 Modèles Mathématiques Appliqués à la Cinétique Hétérogène

3.3.1 Généralités

Dans le cas des systèmes simples comme les gaz ou les liquides dilués, il est relativement facile de définir un modèle cinétique. Deux paramètres suffisent : la température et la concentration. Quand on passe à des processus hétérogènes, la cinétique devient plus complexe. En plus des paramètres de la cinétique homogène, s'ajoutent les phénomènes liés à l'hétérogénéité du milieu.

Nous devons nous rappeler que, quelque soit la qualité et l'élégance de l'analyse qui serait basée sur un modèle qui ne traduit pas la réalité ; les informations techniques qui en découlent restent malheureusement sans valeur pour l'ingénieur qui doit faire des prédictions de conception. L'exigence donc d'un bon modèle, c'est qu'il doit refléter le plus possible la réalité, sans que pour autant sa formulation mathématique ne présente trop de complexité.

Pour une réaction non-catalytique mettant en jeu des solides divisés dans un fluide environnant, nous considérons un modèle cinétique satisfaisant ; le "*Modèle du Cœur-Rétrécissant*" (SCM)¹ appliqué à des grains de forme sphériques. Suivant ce modèle la réaction se produit tout d'abord à l'interface solide-liquide, puis la zone de réaction se déplace ensuite à l'intérieur du solide. Ainsi, à tout moment, il existe un noyau de matériau n'ayant pas réagi qui se rétrécit en taille pendant la réaction, comme le montre la Fig. 3.6.

3.3.2 Modèle Cœur-Rétrécissant (SCM) Appliqué à l'Attaque Uniforme de l'Echantillon Solide

Toutes les réactions hydrométallurgiques sont hétérogènes car la fraction solide est introduite dans une solution liquide et dans de nombreux cas on a aussi une phase gazeuse

1. SCM : Shrinking-Core Model

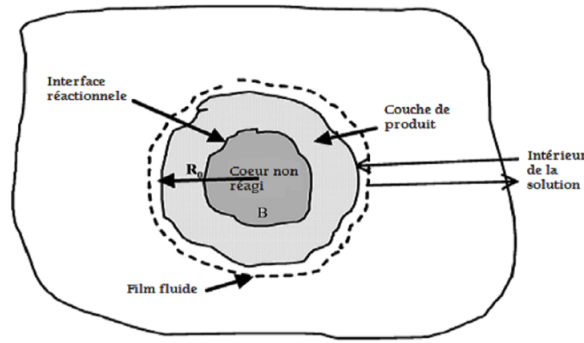


FIGURE 3.6: Représentation schématique d'un solide dans un liquide (Modèle à Cœur-Rétrécissant)

qui est impliquée. Depuis de nombreuses années, les modèles analytiques utilisés pour l'interprétation des courbes cinétiques $\alpha(t)$ relatives aux transformations chimiques de solides (isotherme, isobare) (décompositions thermiques, réduction d'oxydes par un gaz, etc ...) reposent sur des hypothèses restrictives du (SCM) conduisant à l'équation de vitesse suivante :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (3.4)$$

- où A est appelé le "terme pré-exponentiel",
- E_a est l'énergie d'activation apparente,
- $f(\alpha)$ est une fonction analytique qui dépend du modèle cinétique et
- le degré de transformation du solide α qui est défini comme la fraction du réactif initial transformé à un instant donné.

Ce modèle a d'abord été développé par [52, 53] et [63], qui visualise cinq étapes survenant successivement au cours de la réaction (voir Fig. 3.7).

Étape 1. Diffusion de réactif A à travers la couche diffuse formée entre le solide et la phase liquide.

Étape 2. Transfert et diffusion de A à travers la couche des produits de la réaction formées à la surface du noyau qui n'a pas réagi.

Étape 3. Réaction à la surface du solide ; $A_{liq} + B_{sol} \rightarrow produits$

Étape 4. Diffusion des produits de la réaction à travers leur propre couche formée à la surface externe du solide.

Étape 5. Diffusion des produits de la réaction à travers la couche diffuse de la phase liquide.

Dans certaines situations, certaines de ces étapes n'existent pas. Par exemple, si les produits formés sont solides, les étapes 4 et 5 ne contribuent pas directement à la résistance à la réaction. En outre, les résistances des différentes étapes varient considérablement les unes des autres. Dans de tels cas on peut considérer que l'étape qui présente la plus grande résistance est celle qui contrôle la vitesse.

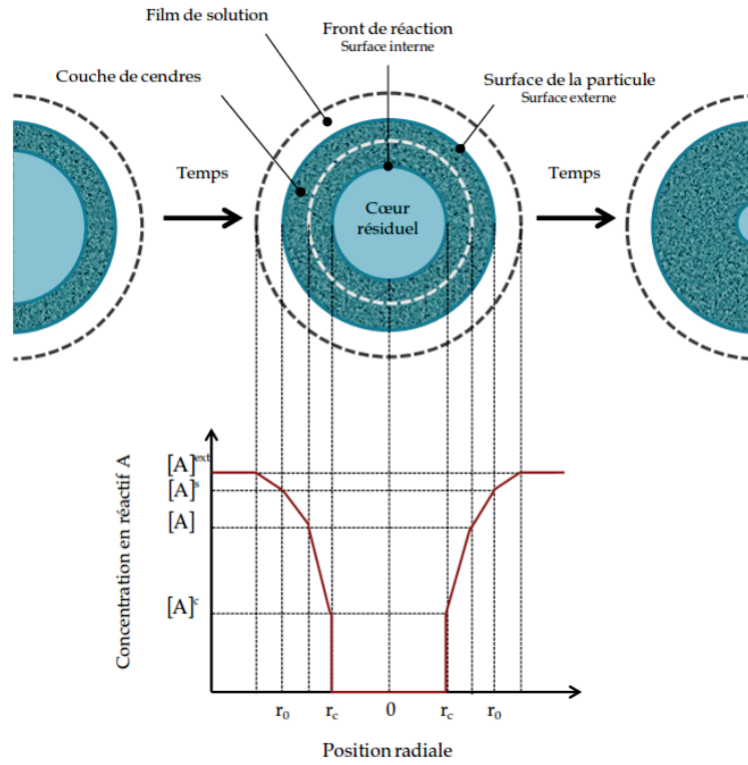


FIGURE 3.7: Représentation des concentrations des réactifs et produits de la réaction de $A_{liq} + bB_{sol} \rightarrow \text{produits}$

Dans cette section, nous développons les équations cinétiques de conversion pour les particules sphériques dans lesquelles les étapes 1, 2, 3 chacune séparément contrôle la vitesse. Nous étendons ensuite l'analyse de particules à des situations où l'effet combiné de ces trois résistances doit être considérée.

3.3.3 Cinétique contrôlée par la diffusion à travers la couche diffuse.

Dans le cas où la couche diffuse formée par le réactif A à la surface de la particule solide B contrôle la cinétique de réaction, la concentration de réactif A au voisinage du solide présentera un profil similaire à celui donnée par la Fig. 3.8.

De ce schéma, nous voyons que la concentration C_{As} du réactif A est nulle à la surface des particules, d'où la concentration la force motrice, $C_{Al} - C_{As}$, devient C_{Al} , donc constante pendant toute la durée de réaction de la particule. Or, puisque il est plus commode d'établir les équations cinétiques par rapport à une surface donnée, nous nous intéresserons uniquement à la surface constante externe S_{ex} de la particule. Notant aussi que la stœchiométrie de l'équation 3.5 permet d'écrire : $dN_B = b.dN_A$,



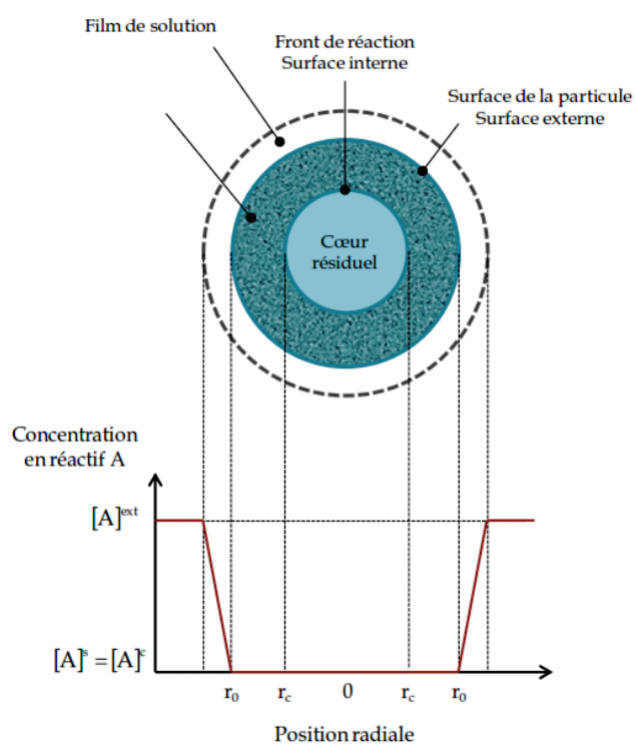


FIGURE 3.8: Représentation schématisée d'une particule pour laquelle la couche diffuse contrôle la cinétique de la réaction

$$-\frac{dN_B}{S_{ex}.dt} = -\frac{dN_B}{4\pi r_0^2}.dt = -\frac{b.dN_A}{4\pi r_0^2}.dt = bK(C_{Al} - C_{As}) = bK.C_{Al} = C_{st}. \quad (3.6)$$

$$-dN_B = -b.dN_A = -\rho_B.dV = -\rho_B.d\left(\frac{4\pi r_c^3}{3}\right) = -4\pi\rho_B.r_c^2.dr_c \quad (3.7)$$

On considère ρ_B la densité molaire et V le volume de la particule solide, liés par relation suivante : $N_B = \rho_B.V$

$$-\frac{dN_B}{S_{ex}.dt} = -\rho_B.\frac{r_c^2.dr_c}{r_0^2}.dt = bK.C_{Al} \quad (3.8)$$

où K est le coefficient de transfert de masse entre le liquide et la particule solide. l'intégration de l'équation 3.8 permet de trouver la relation de rétrécissement du noyau en fonction du temps :

$$-\frac{\rho_B}{r_0^2} \int_{r_0}^{r_c} r_c^2.dr_c = bK.C_{Al} \int_0^t dt$$

$$\left[1 - \left(\frac{r_c}{r_0} \right)^3 \right] = \frac{3bK}{\rho_B r_0}.C_{Al}.t$$

Ceci peut être écrit aussi en termes de taux de conversion α :

$$1 - \alpha_B = \frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3}{\frac{4}{3}\pi r_0^3} = \left(\frac{r_c}{r_0} \right)^3$$

donc :

$$\alpha_B = 1 - \left(\frac{r_c}{r_0} \right)^3$$

et

$$\alpha_B = k_l.t \quad (3.9)$$

avec :

$$k_l = \frac{3bK}{\rho_B r_0}.C_{Al}$$

3.3.4 Cinétique contrôlée par la diffusion à travers la couche de produit

On Considéré une particule solide ayant partiellement réagi comme indiqué dans la Fig. 3.9. Pour laquelle la résistance à la diffusion à travers la couche des produits de la réaction

est prépondérante.

Représentation schématique de la réaction d'une particule dont la diffusion à travers la couche des produits de la réaction contrôle la cinétique.

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 \cdot Q_A = 4\pi r_0^2 \cdot Q_{As} = 4\pi r_c^2 \cdot Q_{Ac} = Cst. \quad (3.10)$$

Il est plus commode d'exprimer le flux de A dans la couche des produits par la loi de Fick. notant aussi que Q_A et $\frac{dC_A}{dt}$ sont deux grandeurs positives :

$$Q_A = D_e \cdot \frac{dC_A}{dr} \quad (3.11)$$

où D_e est le coefficient de diffusion effectif du réactif A dans la couche des produits. En combinant les équations. 3.10 et 3.11, on obtient pour tout r :

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 \cdot D_e \cdot \frac{dC_A}{dr} = Cst.$$

L'intégration sur r , à travers la couche de produits donne :

$$-\frac{dN_A}{dt} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_0} \right) = 4\pi D_e \cdot C_{Al} \quad (3.12)$$

Cette expression représente les conditions de la réaction d'une particule à un moment quelconque.

Dans cette deuxième partie de l'analyse on va tenir compte cette fois de la variation de la taille de la partie du solide non attaquée. Cependant on note que cette équation contient trois variables, t , N_A , et r , dont l'un doit être éliminé ou écrit en fonction des autres variables avant de réaliser cette intégrale. Comme N_A peut être exprimée en fonction de r , relation donnée par l'équation. 3.7. Après séparation des variables, l'équation. 3.12, devient :

$$\rho_B \int_{R_0}^{r_c} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_0} \right) r_c^2 \cdot dr_c = b D_e C_{Al} \int_0^t dt$$

l'intégration donne :

$$1 - 3 \left(\frac{r_c}{r_0} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{r_0} \right)^3 = k_d \cdot t$$

avec :

$$k_d = \frac{6b D_e C_{Al}}{\rho_B r_0^2}$$

qui, en termes de taux de conversion, devient :

$$1 - 3(1 - \alpha_B)^{2/3} + 2(1 - \alpha_B) = k_d \cdot t \quad (3.13)$$

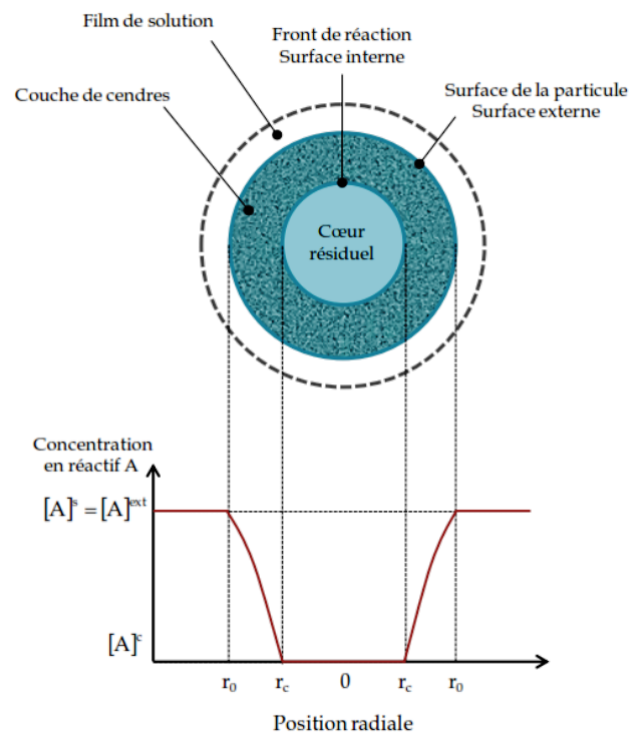


FIGURE 3.9: Représentation schématique de la réaction d'une particule dont la diffusion à travers la couche des produits de la réaction contrôle la cinétique

3.3.5 Cinétique sous contrôle de la réaction chimique

La Figure 3.10 illustre les gradients de concentrations au niveau d'une particule solide dont la cinétique est sous contrôle de la réaction chimique.

Etant donné que l'état d'avancement de la réaction n'est pas affectée par la présence de la couche formée par les produits de la réaction, la vitesse est donc proportionnelle à la surface disponible du cœur de la particule n'ayant pas réagi.

Ainsi :

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \cdot \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi r_c^2} \cdot \frac{dN_A}{dt} = bk_0 C_{Al} \quad (3.14)$$

où k_0 est la constante cinétique de la réaction de surface. N_B écrit en fonction du rayon r_c du cœur rétrécissant, comme indiqué dans l'équation.3.7, nous obtenons :

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \rho_B 4\pi r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = -\rho_B \frac{dr_c}{dt} = bk_0 C_{Al}$$

ce qui devient après intégration :

$$-\rho_B \int_{r_0}^{r_c} dr_c = bk_0 C_{Al} \int_0^t dt$$

$$1 - \frac{r_c}{r_0} = \frac{bk_r}{\rho_B r_0} C_{Al} \cdot t$$

en termes de taux de conversion :

$$1 - (1 - \alpha_B)^{1/3} = k_r \cdot t \quad (3.15)$$

avec

$$k_r = \frac{bk_0}{\rho_B r_0} \cdot C_{Al}$$

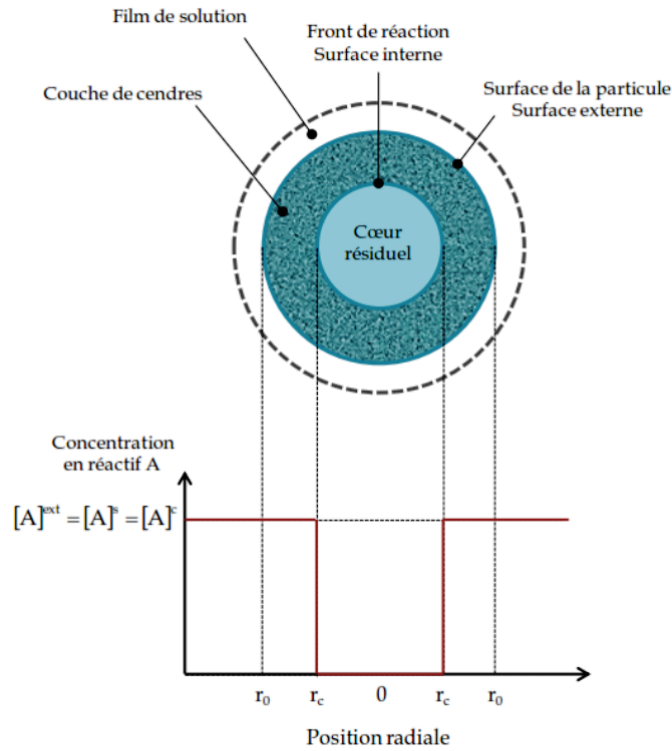


FIGURE 3.10: Représentation de la réaction d'une particule dont la cinétique est sous contrôle de la réaction

3.3.6 Cinétique sous contrôle mixte

Les analyses cinétiques ci-dessus ainsi que les expressions mathématiques qui en découlent, supposent que tout au long de la réaction de la particule la résistance est unique.

Cependant, l'importance relative de la couche diffuse, la couche de produits de la réaction et la résistance à la réaction varie à mesure que progresse la conversion des particules. Donc, il ne serait pas raisonnable de considérer qu'il y a uniquement une seule étape qui contrôle la cinétique tout au long de la réaction.

Pour tenir compte, dans une première approche, de l'action simultanée des différentes résistances, il suffit de considérer qu'elles agissent en série et sont toutes fonctions linéaires de la concentration. Ainsi, la combinaison des équations. 3.6, 3.10, et 3.14 avec leurs forces motrices individuelles et en éliminant les concentrations intermédiaires, donne directement, à un stade quelconque de la conversion :

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = \frac{bC_{Al}}{\frac{1}{k_l} + \frac{r_0(r_0 - r_c)}{r_c D_e} + \frac{r_0^2}{r_c^2 k_r}} \quad (3.16)$$

D'autres équations ont été proposées dans la littérature, il s'agit de nouvelles variantes

du modèle de *cœur-rétrécissant*, basées essentiellement sur le contrôle de la cinétique par le mécanisme de diffusion . Les auteurs *Dickinson et al.1999* [64], ont étudié les différents mécanismes de diffusion qui accompagne le processus de dissociation d'une particule solide dans un fluide. Dans le cadre de leur recherche, les auteurs ont proposé un certain nombre d'équations qui décrivent avec succès les effets mixtes des étapes qui contrôlent la cinétique de dissociation de la particule.

Dans le cas où la cinétique est sous contrôle mixte de la diffusion à travert la couche des produits et celle diffuse qui entourent la particule solide, l'équation suivante est la plus appropriée :

$$\left(\frac{1}{(1 - \alpha_B)^{1/3}} - 1 \right) + \frac{1}{3} \ln(1 - \alpha_B) = k_m.t \quad (3.17)$$

avec

$$k_m = 4\pi D_e V_M C_{Al}$$

et V_M le volume molaire du produit de la réaction.

3.3.7 Limites d'application du Modèle Cœur-Rétrécissant (SCM)

En dépit des complications que les hypothèse du modèle présentent, [65] et [66], en se basant sur les études menées sur de nombreux systèmes, concluent que le modèle de cœur-rétrécissant est la meilleure représentation simple pour la majorité des réactions relatives aux systèmes fluide-solide.

Cependant, il y'a deux grandes catégories d'exceptions à cette conclusion :

- La première est la réaction lente d'un fluide avec un solide très poreux. Un exemple de ceci est le lent empoisonnement d'une pastille de catalyseur. la réaction peut se produire dans tout le solide, situation dans laquelle le modèle de réaction en continu présente une meilleure adéquation.
- La seconde exception se produit lorsque le solide, sans avoir besoin de contact avec le gaz subit une transformation par l'action de la chaleur. Là encore, le modèle de réaction en continu est une meilleure représentation de la réalité. [65] , [63] et [62] traitent de cette cinétique.

Chapitre 4

Méthodologie des Plans d'Expériences

4.1 Introduction

L'utilisation de plan d'expérience devient de nos jours un outil indispensable, particulièrement dans le domaine du développement de procédés afin d'appréhender correctement les différents mécanismes de fonctionnement d'un processus expérimental quelconque. En effet, la méthodologie de plan d'expérience est une démarche statistique permettant avec un minimum d'essais expérimentaux de caractériser un processus par un modèle mathématique. Cette approche statistique permet de déterminer les éventuelles interactions entre les divers paramètres régissant ce processus, d'évaluer les erreurs expérimentales ainsi que les erreurs d'ajustement du modèle et bien sûr, dans une optique d'optimisation, de pouvoir prédire avec justesse n'importe quelle valeur comprise dans le domaine expérimental. En d'autres termes, la méthodologie de plan d'expérience permet d'extraire le maximum d'informations avec un minimum d'essais expérimentaux (l'expérience coûte cher en temps et en moyen) afin de caractériser un processus de manière la plus précise possible.

Cette méthode statistique est cependant fastidieuse et nécessite une multitude de calculs statistiques afin de trouver et de valider le modèle mathématique caractérisant le plus précisément possible le phénomène ou le processus étudié. Pour cela, nous avons donc utilisé un package (*RcmdrPlugin.DoE*) dédié aux plans d'expériences sous le logiciel de statistique *R*, offrant une multitude de possibilités afin de planifier nos expérimentations.

4.2 Méthodologies des Surfaces de Réponses

Le plan factoriel est un outil de décision qui permet d'obtenir le maximum d'informations sur les effets et interactions des différents facteurs influençant la réponse, mais en aucun cas, il ne peut être utilisé exclusivement pour une optimisation d'un processus donné.

Dans le cadre d'une optimisation, il est donc nécessaire d'obtenir des informations supplémentaires à l'intérieur même du domaine expérimental. Les plans en surface de réponse

(PSR) permettent de décrire le processus dans l'ensemble du domaine expérimental et ainsi de déterminer le paramétrage optimal de facteurs expérimentaux. Ces plans utilisent au minimum 3 niveaux pour les facteurs expérimentaux. Il existe plusieurs plans en surface de réponse telle que les *plans centraux composites*, les *plans de Box-Behnken*, les plans factoriels à 3 niveaux et les *plans de Doehlert*.

4.2.1 Plans Composites Centrés (CCD)

D'une manière générale, pour k facteurs, les plans composites centrés de *Box et Wilson* (1951) [67], sont constitués d'un point central situé à l'origine, de $2k$ points radiaux situés à une même distance Δx de l'origine, et de $2k$ points factoriels situés à une distance $\sqrt{k}$ de l'origine, soit un total de $1 + 2k + 2k$ points expérimentaux.

La valeur particulière $\sqrt[4]{2^k}$, soit $\sqrt{2}$ dans le cas de deux facteurs et $\sqrt[4]{8}$ ou 1,682 dans le cas de trois facteurs, est souvent donnée à la distance Δx . Le choix de cette valeur a pour but d'assurer la propriété dite d'isovariance par rotation ou de rotativité 36. Cette propriété consiste à avoir une même précision dans l'estimation de la variable dépendante y à l'aide de l'équation de la surface de réponse, en tous les points situés à une même distance de l'origine, quelle que soit la direction.

Le plus souvent, le point central $(0, 0, \dots, 0)$ est répété un certain nombre de fois, dans le but notamment de disposer d'une estimation de la variation résiduelle, alors que les autres points expérimentaux ne sont pas l'objet de répétitions. En outre, pour des nombres importants de facteurs, on peut envisager de remplacer la partie factorielle complète des plans composites par des ensembles factoriels fractionnaires. La distance Δx doit éventuellement être adaptée en conséquence, en vue de maintenir la propriété d'isovariance.

Par comparaison avec les expériences factorielles complètes 2^k , les plans composites ont l'avantage de nécessiter moins de points expérimentaux (*par exemple 15 points au lieu de 27, dans le cas de trois facteurs*). Mais il faut noter qu'ils présentent cependant l'inconvénient de toujours exiger cinq niveaux différents pour chacun des facteurs $(-\Delta x, -1, 0, +1 \text{ et } +\Delta x)$, au lieu de trois dans le cas des expériences factorielles $(-1, 0 \text{ et } +1)$, ce qui peut parfois constituer un handicap majeur.

La figure 4.1 en donne une représentation graphique dans le cas de deux et de trois facteurs, pour des valeurs des variables x_1 , x_2 et x_3 codées en -1 et $+1$ en ce qui concerne la partie factorielle du dispositif.

4.2.2 Plans de Box et Behnken (BBD)

Les plans de Box et Behnken (1960) [67] permettent de remédier à l'inconvénient qui vient d'être signalé, en revenant à trois niveaux pour chacun des facteurs. La figure 4.2 présente le cas de trois facteurs.

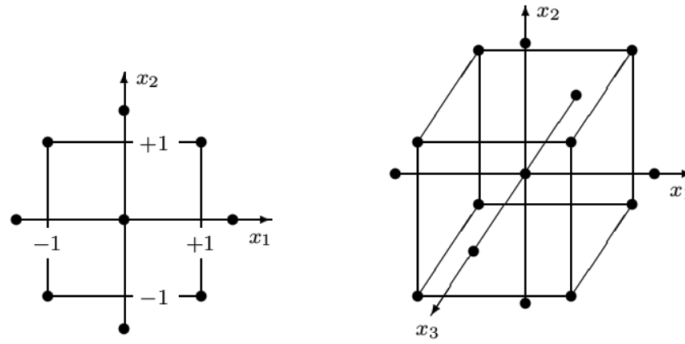


FIGURE 4.1: Représentation graphique des points expérimentaux des plans composites centrés relatifs à deux et à trois facteurs

On constate qu'outre le point central de coordonnées $(0, 0, 0)$, le dispositif de *Box et Behnken* est constitué dans ce cas de 12 points, qui se situent au milieu des 12 arêtes du cube délimitant le domaine expérimental. On peut aussi remarquer que ces 12 points forment en fait trois ensembles factoriels 2^2 , relatifs aux trois couples de facteurs, chaque fois au niveau intermédiaire du facteur qui n'intervient pas dans l'ensemble factoriel 2^2 considéré. Il s'agit des groupes de points suivants, respectivement pour x_1 et x_2 , pour x_1 et x_3 , et pour x_2 et x_3 :

$$(-1, -1, 0), (-1, +1, 0), (+1, -1, 0), (+1, +1, 0),$$

$$(-1, 0, -1), (-1, 0, +1), (+1, 0, -1), (+1, 0, +1),$$

et

$$(0, -1, -1), (0, -1, +1), (0, +1, -1), (0, +1, +1).$$

Tous les points extérieurs se trouvent ici à une même distance $\sqrt{2}$ du point central et constituent un polyèdre à 14 faces (8 faces triangulaires et 6 faces carrées), parfois appelé cuboctaèdre. En outre, comme dans le cas des plans composites, le point central est en général l'objet de plusieurs répétitions.

Ce type de plan peut être généralisé à un nombre quelconque de facteurs. Pour quatre facteurs par exemple, il s'agit de 25 points expérimentaux dont les coordonnées sont toutes, en dehors du point central, constituées de deux valeurs nulles et deux valeurs égales à -1 ou $+1$:

$$(-1, -1, 0, 0), (-1, +1, 0, 0), (+1, -1, 0, 0), (+1, +1, 0, 0), \dots$$

4.2.3 Plans de Doehlert

Les plans de Doehlert (1970) [68] sont basés sur un maillage triangulaire, et non plus carré ou rectangulaire. La figure 4.3 en donne deux illustrations, relatives aux cas de deux et de trois facteurs.

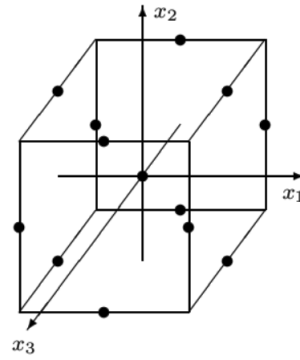


FIGURE 4.2: Représentation graphique des points expérimentaux du plan de Box et Behnken à trois facteurs

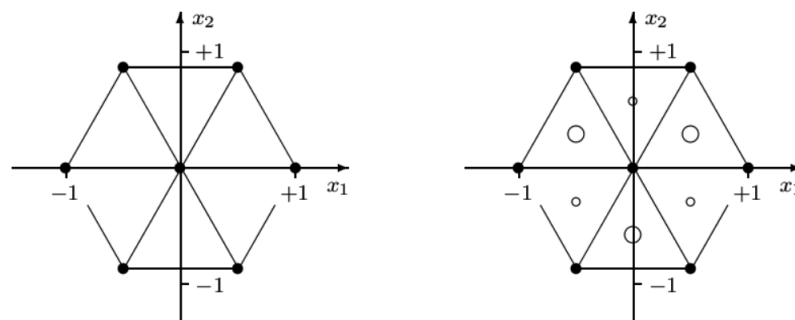


FIGURE 4.3: Représentation graphique des points expérimentaux des plans de Doehlert à deux et à trois facteurs (vue en plan)

TABLE 4.1: Coordonnées des points expérimentaux des plans de Doehlert à deux et à trois facteurs

x_1	x_2	x_3
0	0	0
-1	0	0
-0,5	-0,866	0
-0,5	0,866	0
0,5	-0,866	0
0,5	0,866	0
1	0	0
-0,5	-0,289	-0,816
0	0,577	-0,816
0,5	-0,289	-0,816
-0,5	0,289	0,816
0	-0,577	0,816
-0,5	0,289	0,816

Pour deux facteurs, il s'agit d'un point central, éventuellement répété, et des six sommets d'un hexagone régulier de rayon 1. Cette disposition implique la prise en considération de cinq niveaux pour le premier facteur et de trois niveaux seulement pour le deuxième facteur, les différents niveaux étant équidistants dans un cas comme dans l'autre.

Quant au cas de trois facteurs, nous n'en donnons qu'une vue en plan. Les sept points noirs, disposés de la même manière que pour deux facteurs, se trouvent dans le plan (x_1, x_2) , c'est-à-dire au niveau $x_3 = 0$. Les trois petits points blancs sont situés en dessous du plan (x_1, x_2) , à un niveau $x_3 = -0,816$ et au centre de trois des six triangles du plan (x_1, x_2) . Enfin, les trois grands points blancs sont situés au-dessus du plan (x_1, x_2) , à un niveau $x_3 = +0,816$ et au centre des trois autres triangles du plan (x_1, x_2) .

La disposition de ces différents points peut être visualisée très simplement dans l'espace, en considérant que les sept points initiaux sont les centres de sept billes contiguës de diamètre unitaire, que les trois grands points blancs sont les centres de trois billes de même diamètre posées sur les sept premières, et que les trois petits points blancs sont les centres de trois billes disposées de la même façon en dessous des sept premières.

Les coordonnées des sept points expérimentaux relatifs à deux facteurs sont présentées dans la partie supérieure gauche du tableau 4.1 et les coordonnées des 13 points relatifs à trois facteurs constituent l'ensemble de ce tableau. Le contenu de ce tableau, comme la figure 4.3 et la présentation sous la forme d'un ensemble de billes, montre bien que tous les points voisins se trouvent à une distance unitaire les uns des autres, pour deux comme pour trois facteurs.

Le tableau 4.1, de même que la présentation faite ci-dessus, montre aussi que le dispositif de Doehlert à trois facteurs nécessite cinq niveaux pour le premier facteur, sept niveaux pour le deuxième facteur et trois niveaux pour le troisième facteur.

En outre, un examen attentif de la figure 4.3 permet d'établir que les plans de *Box* et *Behnken* et de *Doehlert* à trois facteurs sont très semblables l'un à l'autre. Ils constituent dans les deux cas un polyèdre à 14 faces (8 faces triangulaires et 6 faces carrées) et ils ne diffèrent que par leurs orientations et leurs dimensions. On peut passer du plan de *Box* et *Behnken* au plan de *Doehlert* par une simple rotation, suivie d'une réduction de dimensions, les arêtes du polyèdre de *Box* et *Behnken* étant de longueur $\sqrt{2}$ et les arêtes du polyèdre de *Doehlert* de longueur 1.

4.3 Analyse des Résultats

L'analyse globale des résultats d'essais consiste à analyser de manière générale les résultats du plan d'expérimentations. On peut utiliser des outils d'analyse de données pour voir l'étendue des réponses obtenues ou pour savoir s'il y a dans les expériences du plan, des expériences atypiques. Il est important de regarder si la solution optimale que l'on désirait pour une réponse n'est pas présente. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire de continuer l'analyse puisque l'objectif est atteint.

Toutes les hypothèses faites en amont d'un plan d'expérimentation doivent être vérifiées pour pouvoir valider ensuite les conclusions. C'est à cette étape que le recours aux outils statistiques intervient [69]. On peut estimer la qualité descriptive et prédictive des modèles obtenus. Dans tous les cas, l'utilisateur des tests statistiques est étroitement lié à la connaissance de l'écart type expérimental σ^2 , estimé par des essais de répétabilité.

Les valeurs expérimentales introduites dans le modèle sont entachées d'erreurs (somme d'erreurs systématiques et aléatoires) qui se transmettent aux coefficients b_j du modèle puis aux valeurs calculées. Des tests statistiques permettent d'évaluer la qualité du modèle (descriptive et prédictive), sa validation (*Analyse de la Variance*) et la significativité des coefficients (*test de Student*).

La mise en oeuvre de tests statistiques doit permettre aux opérateurs de porter un jugement sur les résultats obtenus à savoir :

- Un modèle décrivant la variation de la réponse dans le domaine expérimental
- Des estimations des coefficients associés aux différents monômes du modèle
- Des résidus traduisant les écarts entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées

4.3.1 Qualité descriptive

On peut aussi chercher à savoir si le modèle explique bien l'ensemble des résultats en calculant le coefficient de corrélation R^2 :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (4.1)$$

Ce coefficient R^2 est aussi appelé coefficient de détermination. Plus R^2 sera grand, meilleur sera le modèle (les réponses calculées seront fortement corrélées avec les réponses expérimentales). Cependant, si le nombre d'expériences est égal au nombre d'inconnues du système, le coefficient R^2 sera toujours égal à 1. C'est pour éviter cela que le coefficient de détermination ajusté (R_{adj}^2) a été introduit. Le R_{adj}^2 ajusté est défini comme la différence à 1 du rapport entre le carré moyen des écarts des résidus et le carré moyen des écarts expérimentaux.

$$R_{adj}^2 = 1 - \frac{N-1}{N-L}(1 - R^2) \quad (4.2)$$

avec N le nombre d'essais et L le nombre de coefficients p indépendants pour $N \neq L$. Dans le cas où $N = L$, on dira que le modèle est descriptif.

De même que pour R^2 , le meilleur modèle à L variables sera obtenu pour R_{adj}^2 maximum. Ce critère permet d'apprécier la qualité descriptive du modèle et permet de comparer des modèles qui n'ont pas le même nombre de termes. Il ne nous indique pas si le modèle représente bien le phénomène.

4.3.2 Qualité des coefficients du modèle

Cette estimation se calcule à partir de la relation : $var(\beta_i) = c_{ii} \cdot \sigma^2$. L'écart type de répétabilité représentant l'incertitude sur les valeurs mesurées, il est clair que la qualité des coefficients sera d'autant meilleure que les coefficients de variance c_{ii} seront faibles. La construction d'un plan d'expériences conduit à homogénéiser l'intervalle de confiance.

$var(\beta_i)$: est la matrice de variance-covariance des coefficients.

σ^2 : estimation de l'erreur expérimentale.

c_{ii} : termes diagonaux de la matrice de dispersion $(X^t \cdot X)^{-1}$, appelés coefficients de variance.

X : matrice d'expérience et plus précisément la matrice du modèle.

X^t : transposée de la matrice du modèle

L'incertitude sur les coefficients est alors donnée par la formule :

$$\delta_i = \pm t \sqrt{var(\beta_i)} \quad (4.3)$$

avec t , la valeur du fractile de la loi de Student. Dans ce cas, on peut écrire l'ensemble des coefficients sous la forme : $\beta_i \pm \delta_i$. Connaissant les coefficients du modèle et leurs incertitudes, on calcule la réponse calculée $\hat{y}_i$ qu'il faut comparer à la réponse mesurée y_i .

4.3.3 Analyse de la Variance (ANOVA)

L'analyse de la variance (ANOVA ou ANalysis Of VAriance) permet de comparer les varianecs des valeurs calculées par le modèle et les résidus. Cette analyse constitue un test statistique (*test de Fisher-Snedecor*) et elle fournit les réponses aux deux questions suivantes :

- Est-ce que le modèle nous apporte quelque chose ? La régression est elle significative ? Explique-t-elle en grande partie les variations observées de y_i ? c'est le test de signification globale de la régression que nous appellerons le **test de validaion 1**.
- Est-ce que le modèle représente bien le phénomène ? Si oui, le modèle introduit un biais acceptable. Sinon, il convient d'en chercher un autre, la première validation concerne donc l'analyse des résidus du modèle. Nous appellerons cette étape, le **test de validation 2**.

4.3.3.1 Test de validation 1

Le test de *Fisher-Snedecor* (F_i) va nous dire si le modèle nous apporte quelque chose, si l'équation établit bien une relation entre la variation des facteurs et de la réponse, ou si c'est dû à un changement, une fluctuation aléatoire de la réponse dans le domaine expéimental.

On appelle *SCM* (somme des carrés moyens) l'expression suivante :

$$SCM = \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2$$

dont $ddl_{SCM} = p - 1$, et *SCT* (somme des carrés totale) = $SCM + SCR$

Avec

$$SCT = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2$$

dont $ddl_{SCT} = N - 1$

et

$$SCR = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^2$$

On peut également calculer le coeficient de corrélation à l'aide de ces notations :

$$R^2 = \frac{SCM}{SCT}$$

et on obtient

$$R_{Adj}^2 = 1 - \frac{SCR/(N - p)}{SCT/(N - 1)}$$

de même que :

$$F_i = \frac{SCM/(p - 1)}{SCR/(N - 1)}$$

TABLE 4.2: Récapitulatif du Test 1

Source	Somme des carrées	ddl	Carré moyen	test F	Probabilité
Modèle	SCM	$p-1$	$SCM/p-1$	F_1	$P\text{-value}$
Ecart	SCR	$N-p$	$SCR/N-p$		
Total	SCT	$N-1$			

Pour qu'il existe le moins de résidus possible, il faut que ce rapport soit le plus grand possible. Dans ce cas on pourra dire que le modèle apporte de l'information.

Le rapport F_i , exprime donc le rapport de deux variances. Pour le $i^{\text{ème}}$ traitement du plan d'expériences, la valeur observée y_i du résultat d'essai représente une valeur particulière de la variable aléatoire caractérisant la réponse pour ce traitement. Donc, la statistique F_i , est elle-même une variable aléatoire dont les valeurs suivent une fonction de répartition théorique, appelée loi de F ou encore loi de *Snedecor*. Ici l'hypothèse H_0 du test de *Fisher-Snedecor* est la suivante : Le modèle ne permet pas de décrire la variation des résultats d'essais.

On utilise cette loi pour savoir à partir de quelle valeur particulière, appelée valeur critique, le numérateur de La quantité F_i est significativement supérieur au dénominateur. En d'autres termes, F_i nous renseigne sur la probabilité $P - value$, de rejeter l'hypothèse nulle. Donc dans ce cas, nous voulons obtenir la plus petite valeur possible de cette probabilité. On dira qu'au dessous de 5%, nous n'avons pas de raison de rejeter le modèle.

L'ensemble de la procédure est résumé par un tableau, appelé tableau de l'analyse de la variance, du type 4.2.

4.3.3.2 Test de validation 2

Bien que les écarts entre les valeurs observées et les valeurs calculées par le modèle aient été minimisés par le choix de la méthode des moindres carrés, il faut s'assurer que localement, les résidus ne soient pas anormalement importants. Tout d'abord on calcule à partir de l'équation du modèle les différents y_i .

On obtient alors la valeur des résidus :

$$\varepsilon_i = y_i - \hat{y}_i$$

On calcule ensuite la somme des carrés des résidus notée SCR :

$$SCR = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^2$$

or

$$SCR = SCE1 + SCE2$$

avec $SCE1$ l'erreur due au manque d'ajustement du modèle, appelé aussi le biais ou encore

TABLE 4.3: Récapitulatif du Test 2

Source	Somme des carrées	ddl	Carré moyen	test F	Probabilité
Lack of Fit	$SCE1$	ddl_{SCE1}	$SCE1/ddl_{SCE1}$	F_2	$P\text{-value}$
Pure Error	$SCE2$	ddl_{SCE2}	$SCE2/ddl_{SCE2}$		
Résidus	SCR	ddl_{SCR}			

le manque d'ajustement (*lack of Fit*), $SCE2$ l'erreur pure ou naturelle encore appelé *Pure Erreur*.

Pour estimer si ce que l'on obtient est acceptable, on procède à un test de *Fisher-Snedecor* ou loi de F . Or, la loi de F dépend du nombre de degrés de liberté (ddl) de chacune des deux populations,

donc :

$$F_2 = \frac{SCE1/ddl_{SCE1}}{SCE2/ddl_{SCE2}}$$

On doit rappeler que le ddl est le nombre de degré de liberté du modèle est la somme des actions qu'il comporte. Le degré de liberté d'une action représente le nombre de coefficients indépendants que la régression permettra d'estimer [69].

On a donc :

$$ddl_{SCR} = ddl_{SCE1} + ddl_{SCE2} = N - p$$

Le test F (F_2) va être calculé en posant une hypothèse nulle H_0 :

H_0 ; Hypothèse nulle que le rapport soit égal à 1, c'est-à-dire si les résidus liés au modèle sont du même ordre de grandeur que l'erreur naturelle, on teste si le modèle est juste et fidèle.

On obtiendra la probabilité ($P - value$) de trouver un rapport égal à 1. On dira qu'au dessus de 5%, nous n'avons pas de raison de rejeter le modèle.

$$P - value > 5\% \implies \text{Pas de raison de rejeter le modèle}$$

Ce test n'est faisable qu'en présence de répétitions ce qui permet de connaître $SCE2$.

Le Tableau 4.3 résume les différents calculs et notations de ce test.

Cependant, il faut faire attention aux conclusions hâtives ! en effet :

- si on a une « Erreur » très faible et une mauvaise « validité », on peut comme même avoir une bonne régression,
- si on a une « Erreur » élevée et même avec une bonne « validité », on peut avoir une mauvaise régression.

4.3.3.3 Récapitulatif

Meilleur est l'ajustement du modèle si :

R^2 proche de 1

$R_{Adj.}^2$ maximum

$P - value(F_1) < 5\%$ F_2 le plus petit possible

$P - value(F_2) > 5\%$ F_1 le plus grand possible

4.3.4 Analyse graphique des résultats

Un des grands avantages des plans d'expériences est la présentation des résultats sous forme graphique (voir figure 4.4). Ces graphiques sont avant tout un outil d'aide à l'interprétation des résultats, ils permettent également de manière plus communicative lors d'une réunion de tirer plus rapidement des conclusions et ainsi d'orienter la poursuite d'une étude.

4.4 Validation et Recherche de la Solution Optimale

L'analyse des résultats d'essais permet d'identifier une combinaison optimale des facteurs qui n'a pas forcément fait l'objet d'un essai dans le plan. Il faudra alors tester la combinaison optimale, qui n'a pas été faite dans le plan d'expériences, ce qui arrive fréquemment. Avec cet essai final, on valide le modèle proposé.

L'essai de validation constitue l'étape d'analyse finale, en vue de savoir si les résultats obtenus par les différents essais sont plausibles ou non.

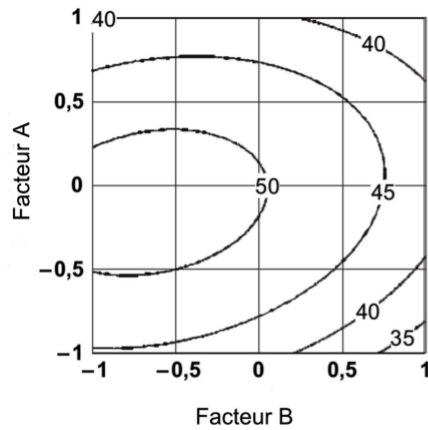
Dans ce cas les essais de confirmation permettent de répondre aux cas suivants :

- si on a confirmation, le plan d'expériences aura joué son rôle et permis de mettre en évidence les facteurs influents et/ou d'optimiser la réponse.
- si non, il faudra alors examiner les conditions dans lesquelles ont été effectuées les expériences et vérifier si des facteurs influents n'ont pas été oubliés ou s'il ne se cache pas un effet d'interaction entre deux facteurs ou encore d'autres choses.
- A ce stade, il faut décider en collaboration avec l'expérimentateur quelles sont les nouvelles stratégies à entreprendre. Les conclusions obtenues seront capitalisées dans des rapports de synthèse dans lesquels devront apparaître les influences mises en évidence, la solution optimale retenue et les perspectives.

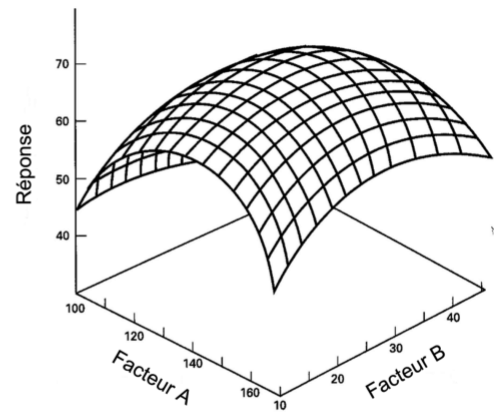
4.5 Conclusion

Le gain de temps, de coût et de main d'œuvre fait de la méthodologie des plans d'expérience un outil incontestablement efficace pour mettre en œuvre des expériences.

Comme nous l'avons montré, l'analyse ou le traitement des observations ou des résultats comporte souvent trois phases, à savoir un examen préliminaire des données, l'analyse de la variance ou le recours à toute autre méthode principale d'analyse et l'application de méthodes complémentaires. Parmi les points importants à prendre en considération, on peut citer la détection d'éventuelles valeurs aberrantes, le contrôle des conditions d'application des



Courbes Iso-valeurs



Surface de Réponses

FIGURE 4.4: Courbe d'iso-réponses et surface de réponses

méthodes d'analyse qui sont employées et, en fonction des besoins, l'utilisation éventuelle de transformations de variables.

En ce qui concerne l'interprétation des résultats, le premier point qui s'impose est évidemment de chercher à répondre de façon précise aux questions qui ont été posées au départ.

Deuxième partie

Traitement Hydrométallurgique

Chapitre 5

Matériels et Méthodes

5.1 Appareillage et Protocole Expérimental

Les essais de lixiviation pour les petits volume de 100 mL se sont déroulés en réacteur en verre double paroi, équipé d'un agitateur magnétique, d'un réfrigérant, d'une sonde de température, d'ouvertures pour l'introduction de l'échantillon solide et un dispositif d'échantillonnage. Cette configuration offre des conditions hermétiques stables et permet un chauffage à température constante à pression atmosphérique (Fig. 5.1).

L'échantillon, initialement homogénéisé, est mis en contact avec la solution d'attaque sous une agitation suffisamment intense pour mettre en suspension tout le solide. La température de lixiviation est obtenue par chauffage à l'aide d'un cryo-thermostat à bain. La régulation s'opère à 1°C près. Les quantités de réactifs mesurées ont été introduits dans le réacteur et chauffé jusqu'à la température choisie. Lorsque la température est atteinte et la vitesse d'agitation a été réglée, on introduit le solide(minerai de manganèse) et ainsi la réaction commence.

Après des intervalles de temps choisis, les échantillons de solution ont été prélevés pour analyse chimique, qui a été réalisée par spectroscopie UV-visible (*Hach DR-5000*) au niveau du laboratoire d'Hydrométallurgie et Environnement (voir Fig. 5.3), par spectroscopie d'absorption atomique AAS (*Perkin Elmer*) au laboratoire de Métrologie de l'Environnement situés à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Rabat et l'analyse minéralogique est réalisée au laboratoire (chimie minérale) de diffraction des rayons X de Centre National de l'Energie des Sciences (CNESTEN).

La séparation liquide-solide est réalisée par filtration classique sur papier filtre. Pour l'établissement des bilans matières l'échantillon initial, final et le filtrat sont analysés pour déterminer la teneur en manganèse ainsi que les autres éléments métallique dans le cas échéant.

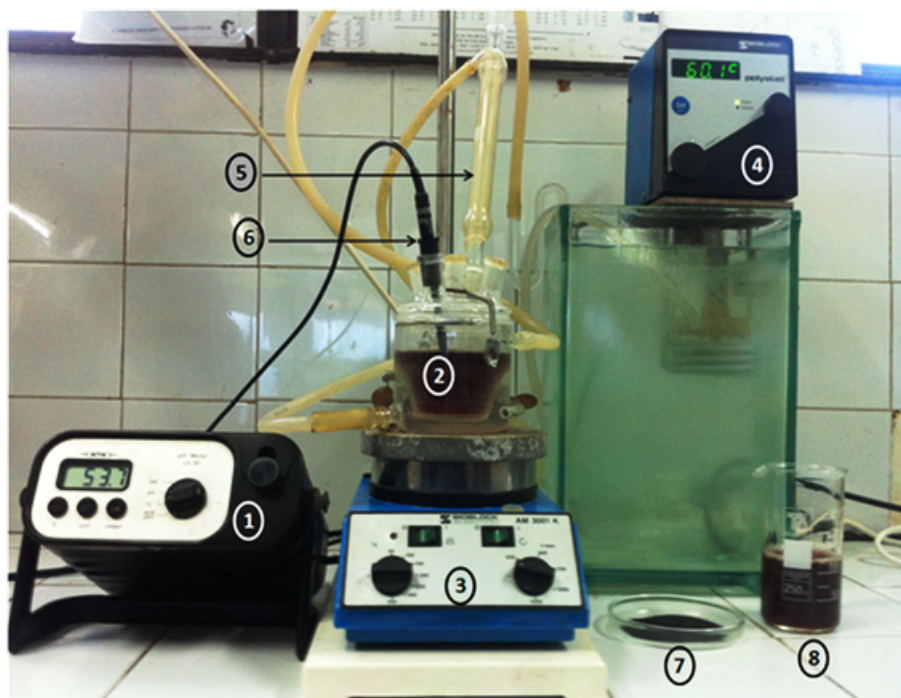


FIGURE 5.1: Photo de l'installation expérimentale : (1) pH-mètre, (2) réacteur double paroi en verre, (3) agitateur magnétique, (4) bain thermostaté, (5) réfrigérant, (6) sonde de température, (7) résidus de manganèse, et (8) margines

5.2 Méthode Analytique Utilisée pour le Dosage du Manganèse

5.2.1 Description de la méthode analytique utilisée

Pour évaluer le taux de dissolution de la pyrolusite dans les différentes conditions opératoires, il est nécessaire de pouvoir déterminer la concentration de manganèse en solution en cours de la lixiviation. Ainsi, lors des essais de lixiviation de la pyrolusite par les différents réducteurs, des échantillons ont été prélevés régulièrement en cours d'expérimentation et analysés par spectrophotométrie d'absorption. Les principes de la technique analytique précitées sont rappelés ci-après. Nous avons également procédé à la validation de la méthode analytique, critère essentiel pour évaluer l'efficacité et les performances de cette technique.

Principe : On oxyde Mn(II) en MnO_4^- au moyen de periodate. L'addition d'acide phosphorique empêche la précipitation d'oxyde de periodate de manganèse, et éventuellement de periodate ferrique, décolore la solution ferrique et stabilise MnO_4^- . On peut opérer en milieu acide nitrique ou sulfurique. Dans le cas de l'oxydation par le periodate les solutions obtenues sont stables indéfiniment. La courbe d'absorption présente deux maximums, l'un assez large à 526 nm, l'autre plus aigu à 443 nm. à cette dernière longueur d'onde on a peu d'interférence avec certains ions, en l'occurrence les ions dichromates.

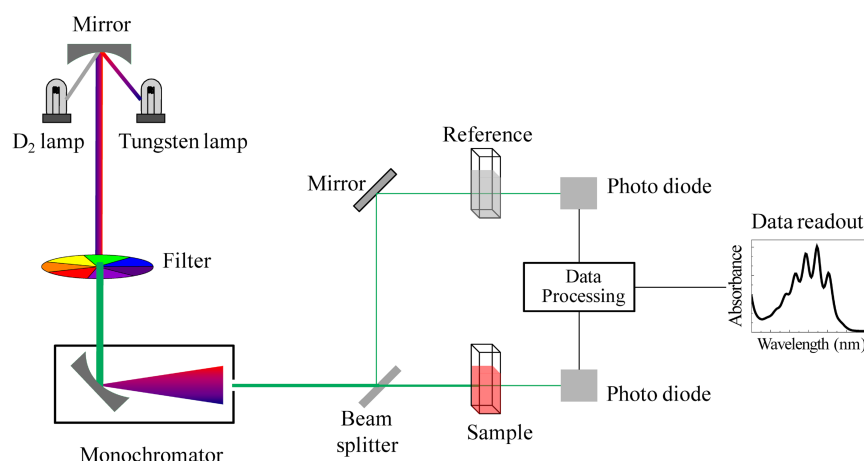


FIGURE 5.2: Schéma de principe du spectrophotomètre d'absorption

Précision et sensibilité : Le coefficient d'extinction molaire est $\epsilon = 2420$ à 546 nm et $\epsilon = 2230$ à 520 nm. La précision n'est limitée que par celle de l'appareil spectrophotométrique car la méthode chimique n'apporte que des causes d'erreurs négligeables. On peut donc utiliser l'absorptiométrie comme méthode générale de dosage du manganèse ; c'est la meilleure méthode si l'on dispose d'un spectrophotomètre précis.

Ions gênants : Cr(VI) gêne par sa coloration ; opérer alors à 575 nm pour doser Mn(VII). Le Fe(III) est décoloré par l'acide phosphorique. Beaucoup de Cl^- doit être chassé par chauffage avec H_2SO_4 à fumées blanches. gênent aussi : As(III) , ions citrates et tartrates, NO_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CN^- , Bi(III) , U(VI) , Sn(IV) .

Mode opératoire : On doit avoir moins de 1 mg de Mn(II) , pour 50 mL . On ajoute 10 mL d'acide sulfurique concentré, puis 5 mL d'acide phosphorique concentré, On ajoute $0,3-0,4$ g de periodate de potassium. On chauffe $5-10$ mn vers 90°C . On refroidit et on complète à 100 mL, puis on effectue ensuite la mesure.

5.2.2 Description de la technique analytique utilisée

La spectrophotométrie d'absorption [70] est une méthode d'analyse physico-chimique qui permet de déterminer aussi bien qualitativement que quantitativement des ions ou des molécules présents dans une solution, sans la modifier ou l'altérer. Cette technique utilise la propriété de ces ions ou molécules de pouvoir passer de l'état fondamental à un état excité par absorption d'un rayonnement de longueur d'onde adéquate. La spectrophotométrie d'absorption mesure en fait les variations d'intensité d'un faisceau lumineux lors de la traversée d'une solution (Fig. 5.2). Pour une longueur d'onde donnée λ , le nombre de photons absorbés dépend de l'espèce chimique présente en solution, de sa concentration (C) et

de l'épaisseur (l) de solution traversée par le faisceau incident. *Beer (1850)*, reprenant les travaux de Lambert, a proposé la formule suivante pour décrire l'absorption en solution peu concentrée :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon l C \quad (5.1)$$

où

A est l'absorbance ;

I_0 représente l'intensité du faisceau avant traversée de la cuve ;

I représente l'intensité du faisceau après traversée de la cuve ;

ϵ est un coefficient caractéristique de la substance (pour un solvant donné), appelé coefficient d'extinction molaire ; Le spectrophotomètre est schématisé à la Fig. 5.2, il est constitué :

- d'une source lumineuse polychromatique (lumière blanche émise par une lampe à filament de tungstène) ;
- d'un monochromateur permettant de sélectionner une longueur d'onde à partir de la lumière blanche. Il est formé d'un réseau qui disperse la lumière blanche, la sélection se faisant à l'aide d'une fente ;
- d'une cuve contenant un échantillon de solution de l'espèce que l'on étudie ;
- d'une cellule photoélectrique qui fournit un courant électrique proportionnel au nombre de photons qu'elle reçoit ;
- d'un détecteur électronique dont la réponse est proportionnelle à ce courant électrique et permet une mesure relative de l'intensité lumineuse. L'affichage la donne en pourcentage de transmission $T(\%) = \frac{I}{I_0} \times 100$ et/ou en absorbance A (ou densité optique DO) $= \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$.

Connaissant le spectre d'absorption d'une espèce chimique, on peut mesurer, à l'une de ses longueurs d'onde, les variations d'intensité d'un faisceau lumineux traversant une même épaisseur de solutions de concentrations diverses. Ceci permet d'établir expérimentalement la courbe $A = f(C)$ reliant l'absorbance et la concentration de la substance étudiée (à λ et l constantes). Cette courbe est une courbe d'étalonnage qui sera utilisée ensuite pour déterminer la concentration inconnue de cette substance en solution par simple mesure de son absorbance et report de la valeur sur la courbe $A = f(C)$.

5.2.3 Validation de la méthode d'analyse

La validation d'une méthode d'analyse entraîne la détermination de plusieurs paramètres : la limite de détection d'une méthode (LDM), la limite de quantification d'une méthode (LQM), la limite de linéarité (LL), la fidélité (réplicabilité, répétabilité, reproductibilité), la justesse, la sensibilité et finalement la récupération.



FIGURE 5.3: Spectroscopie UV-visible (Hach DR-5000) utilisé pour l'analyse

TABLE 5.1: Résultats d'analyse des 10 duplicatas

Essai	Valeur (Mn mg/L)
1	11,6
2	11,4
3	11,0
4	12,2
5	11,8
6	11,6
7	11,7
8	11,2
9	11,2
10	11,9

Limite de détection (LMD) : Il est possible de déterminer plusieurs données pour la validation d'une méthode à l'aide d'une même solution ou d'un même échantillon. La solution de Mn^{2+} a été préparée à partir de dioxyde de manganèse commercial de marque *Riedel-de Haen*. En procédant à l'analyse de 10 replica de la solution préparée, on obtient une série de résultats (Tableau 5.1) qui vont servir pour la détermination de la limite de détection de la méthode, la limite de quantification de la méthode, la réplicabilité, la justesse et la sensibilité. Concentration de la solution mère vaut : 11.63 Mn mg/L . Les 10 duplicatas prélevés de la solution mère vont suivre les mêmes étapes de la procédure analytique, allant du prétraitement jusqu'au dosage.

— Moyenne arithmétique des replica :

$$\bar{x} = \left(\frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \right); \quad \bar{x} = 11,56 \text{ mg/L}$$

— Écart type des replica :

$$s_n = \sqrt{\frac{\sum_i^n (\bar{x} - x_i)^2}{n - 1}}; \quad s_n = 0,3658 \text{ mg/L}$$

— Limite de détection :

$$LMD = 3 \times s_n = 1,10 \text{ mg/L}$$

Limite de quantification (LMQ) : La limite de quantification d'une méthode est la concentration minimale qui peut être quantifiée à l'aide d'une méthode d'analyse avec une fiabilité définie. C'est la concentration équivalente à 10 fois l'écart type obtenu lors de l'établissement de la LDM :

$$LMQ = 10 \times s_n = 3,658 \text{ mg/L}$$

Coefficient de variation (CV) : L'incertitude d'une méthode est présentée assez souvent de manière relative. Ainsi on calcule l'écart-type relatif, encore appelé coefficient de variation (CV) exprimé le plus souvent en % :

$$CV = 100 \times \frac{s_n}{\bar{x}} = 3,16\%$$

Justesse : La justesse à un niveau donné correspond à l'étroitesse de l'accord entre la valeur certifiée par un organisme reconnu et le résultat moyen qui serait obtenu en appliquant dix fois le procédé expérimental ($n = 10$ répliques). La justesse se mesure, à un niveau donné de concentration, dans la zone quantifiable pratique de la méthode. Elle s'exprime par l'erreur relative.

$$Justesse(\%) = 100 - \text{erreur relative}(\%)$$

$$\text{Erreur relative}(\%) = \left(\frac{V_0 - V_s}{V_s} \right) \times 100$$

où

V_0 : moyenne des valeurs observées ; ($V_0 = 11,56 \text{ mg/L}$)

V_s : valeur suggérée. ($V_s = 11,63 \text{ mg/L}$)

$$Justesse(\%) = 99,4\%$$

Test-t de Student à un échantillon (Mesures) :

TABLE 5.2: Résultat du test-t de Student à un échantillon

Variable	n	moyenne	StDev.	95%IC	P-value
Mn mg/L	10	11,56	0,3658	(11,29-11,82)	0,560

Le test-t de Student ou test statistique est une démarche conduisant à élaborer une règle de décision permettant de faire un choix entre deux hypothèses statistiques :

- L'hypothèse nulle H_0 étant que la moyenne arithmétique $\bar{x}$ mesurée est égale 11,63 mg/L ;
- l'hypothèse alternative H_1 étant qu'elle ne le soit pas.

La vraie moyenne égale à 11,63 mg/L, peut être assez différente de la valeur centrale $\bar{x}$. On est donc réduit à faire son estimation en calculant un intervalle de confiance à l'intérieur duquel on se donne une probabilité que l'on s'impose (par exemple 95%), que la valeur vraie s'y trouve. Les résultats du test statistique sont résumés dans la Tableau 5.2.

Selon le test-t de Student l'IC à 95% était bien de 11,29 et 11,82. La moyenne $\bar{x}$ se trouve bien dans l'intervalle, nous devrions donc accepter l'hypothèse H_0 comme le montre bien P_value .

5.2.4 Droite d'étalonnage :

L'interprétation des résultats de l'étalonnage fait appel à des méthodes statistiques. On va se limiter ici à donner les principaux résultats concernant la régression linéaire approche statistique la plus souvent rencontrée en analyse quantitative (Fig. 5.4). La table sur la figure 5.4 donne la valeur $R^2 = 0,997$, ce qui signifie qu'on a un bon ajustement au modèle linéaire. On peut donc espérer obtenir une bonne prédiction.

5.3 Analyse de la Demande Chimique en Oxygène (DCO)

La détermination de la DCO est basée sur une mesure par spectrophotométrie d'absorption à l'aide du spectrophotomètre *Hach DR-5000* et de tubes Hach. Dans ces tubes, une réaction redox, précédant la mesure par spectrophotométrie [71], est réalisée entre les composés responsables de la DCO et un oxydant puissant, l'ion dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) qui sera réduit en ion chromique (Cr^{3+}). Lors de cette réaction redox, le chrome passe de l'étape d'oxydation 6+ à l'étape d'oxydation 3+, deux espèces colorées différemment et absorbant dans le spectre visible sur des longueurs d'onde différentes : l'ion chromate absorbe fortement les longueurs d'onde dans la région des 400 nm, de manière sélective vis-à-vis de l'ion chromique, alors que ce dernier absorbe fortement les longueurs d'onde proches de 600 nm, région où l'absorption de l'ion dichromate est quasi nulle.

La DCO sera déterminée de manière indirecte par la mesure de la concentration en ions chromique ou dichromate. Plus précisément, par mesure colorimétrique, pour la gamme de

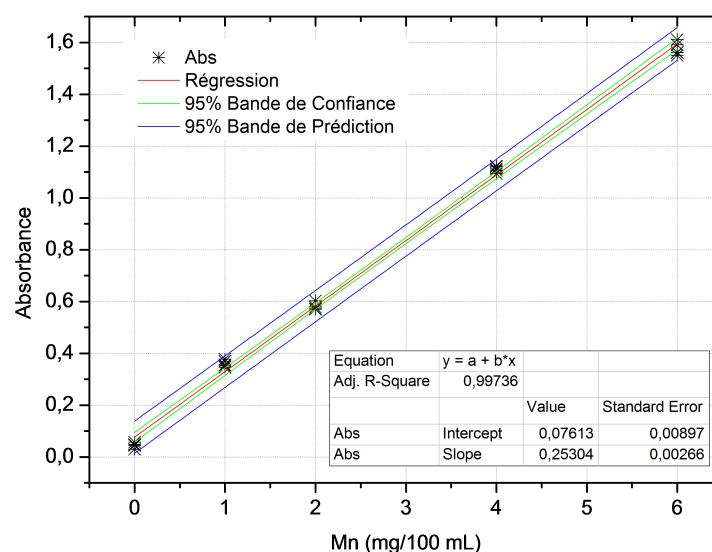


FIGURE 5.4: Droite d'étalonnage de l'analyse de Mn avec intervalle de confiance

DCO comprise entre 0 et 150 mg/L , la quantité de dichromate non consommée est déterminée ; pour les gammes ayant une DCO de $0 - 1500$ et $0 - 15000 \text{ mg/L}$, c'est la quantité de Cr^{3+} produit qui est mesurée.

Le réactif contenu dans les tubes Hach contient également des sels d'argent et de mercure. L'argent est un catalyseur tandis que le sel de mercure est utilisé pour complexer l'ion chlorure, susceptible d'être présent en solution, et empêcher son oxydation qui pourrait interférer avec celle des molécules responsables de la DCO.

5.4 Dosage des Polyphénols Totaux (PPT)

La teneur en composés phénoliques contenus dans les margines a été déterminée par la méthode de FOLIN-CIOCALTEU selon REBÉREAU-GAYON, (1968) [72, 73], qui est basée sur la réduction en milieu alcalin de la mixture phosphotungstique ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) phosphomolibdique ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) du *réactif de Folin* par les groupements oxydables des composés phénoliques, conduisant à la formation de produits de réduction de couleur bleue (oxyde de tungstène et de molybdène). Ces derniers présentent un maximum d'absorption à 765 nm dont l'intensité est proportionnelle à la quantité des phénols présents dans l'échantillon [74].

Un volume de 1 ml de réactif de Folin (10 fois dilué) est ajouté à $200 \mu\text{L}$ d'échantillon ou standard avec des dilutions convenables. À la dernière étape, $400 \mu\text{L}$ d'une solution de carbonate de sodium (75 mg/mL) sont additionnés au milieu réactionnel. Après 2 heures d'incubation à température ambiante et en abri de la lumière, l'absorbance est lue à 765 nm .

La concentration des polyphénols totaux est calculée à partir de l'équation de régression

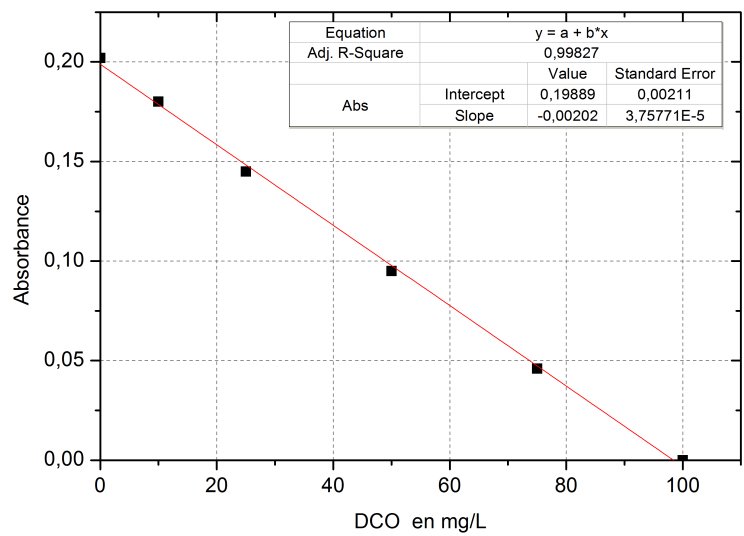


FIGURE 5.5: Droite d'étalonnage bas-niveau de l'analyse de la DCO (0 - 150 mg/L)

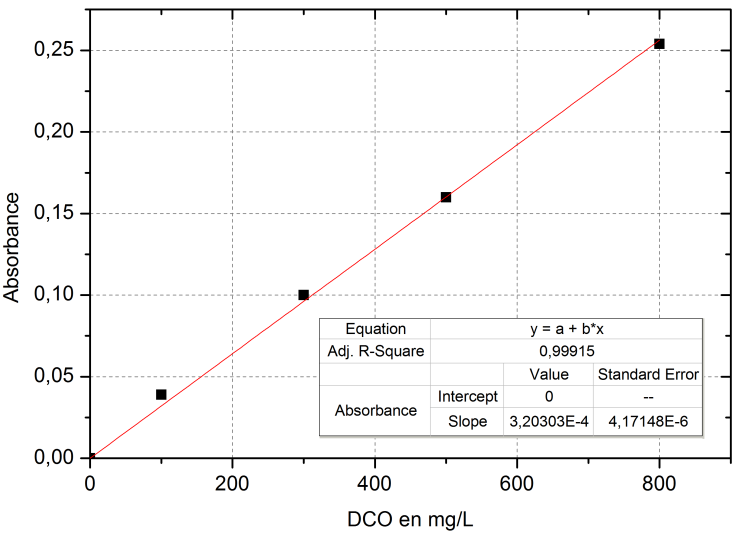


FIGURE 5.6: Droite d'étalonnage haut-niveau de l'analyse de la DCO (0 - 1500 mg/L)

de la gamme d'étalonnage établie avec l'acide gallique (0 – 200 mg/L) est exprimée en milligramme d'Equivalent d'Acide Gallique (EAG) par litre des margines (mg EAG/L margines).

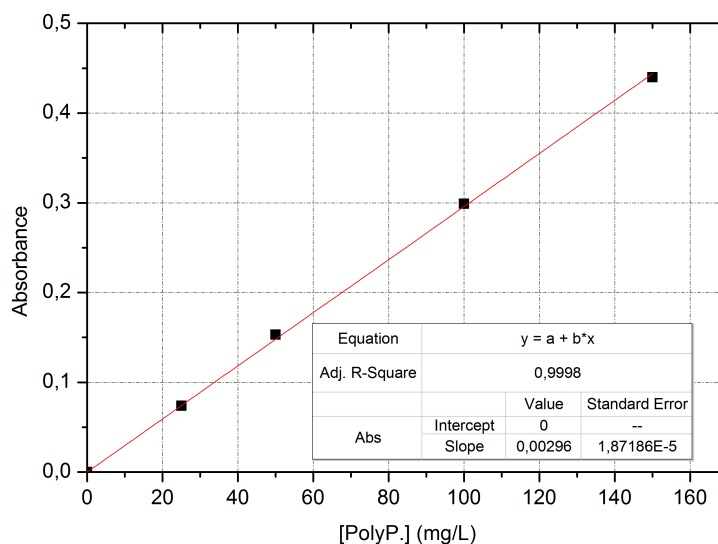


FIGURE 5.7: Droite d'étalonnage des Polyphénols selon la méthode de FOLIN-CIOCALTEU

5.5 Caractérisation des Résidus de Manganèse

5.5.1 Composition chimique

Le minerai de manganèse Imini est caractérisé par la présence de plusieurs structures minérales, allant d'une structure parfaitement ordonnée (*pyrolusite*) à une structure qui comporte du manganèse mais qui se présente sous une forme hautement hydratée et amorphe d'origine colloïdale (*psilomélane*). Tandis que les phases cristallines de silicate comprennent des minéraux de gangue (*albite*, *l'anorthite*, *quartz*, etc).

Un échantillon représentatif du rejet de manganèse provenant du site minier, a été fourni aimablement par la société minière (SACEM) . Le produit tel qu'il a été reçu a été soigneusement mélangé, pour former un seul lot homogène. Plusieurs échantillons représentatifs ont été ensuite formés pour effectuer une analyse granulométrique, l'analyse chimique et la caractérisation minéralogique.

Le tableau 5.3 donne la composition chimique de l'échantillon. L'analyse par Spectrométrie de fluorescence X (DFX) a également révélé la présence d'un certain nombre d'éléments de traces métalliques tels que K, Na et P. Par ailleurs l'analyse par DRX (Fig. 5.8) permet d'identifier les différentes phases minérales qui constituent essentiellement le résidu minier de manganèse.

TABLE 5.3: Composition chimique des résidus de manganèse

Eléments	MnO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	BaO	CaO	MgO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
%	56,3	21,2	7,56	3,92	2,80	1,80	1,22	1,08
Eléments	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Pb					
%	0,16	0,04	2,04					

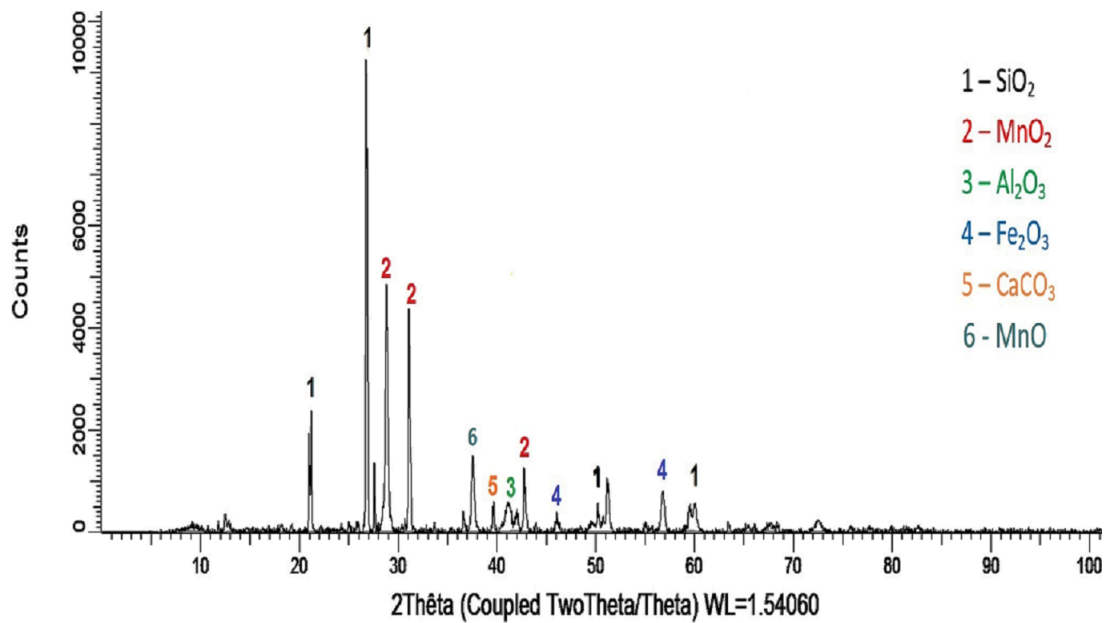


FIGURE 5.8: Spectre d'analyse par DRX d'un échantillon du résidu minier de manganèse

5.5.2 Caractéristique Granulométrique

L'analyse granulométrique consiste à fractionner au moyen d'une série de tamis le matériau en plusieurs classes granulométriques de tailles décroissantes. Les masses des différents refus et tamisats sont rapportées à la masse initiale du matériau. Les pourcentages ainsi obtenus sont exploités sous forme graphique. Les dimensions de mailles et le nombre de tamis sont choisis en fonction de la nature de l'échantillon et de la précision attendue. Il suffit de porter les divers pourcentages des tamisats cumulés sur une feuille semi-logarithmique, en abscisse les dimensions des mailles en échelle logarithmique, en ordonnée les pourcentages sur une échelle arithmétique. La courbe doit être tracée de manière continue.

Le but de cet essai consiste à déterminer la distribution dimensionnelle des grains constituant le rejet de manganèse. Les résultats ont montré que le produit présente peu d'hétérogénéité, on peut dire que les grains forment une seule population, de taille relativement fine avec un $d_{50} \approx 140 \mu m$ et que les dimensions comprises entre 630 et $56 \mu m$ représentent 80% du produit.

Par ailleurs l'analyse chimique par tranche granulométrique a montré que qu'on a une répartition homogène du manganèse, toutes les tranches granulométriques présentent des teneurs en MnO_2 très comparables. La Fig. 5.9 résume bien les résultats obtenus.

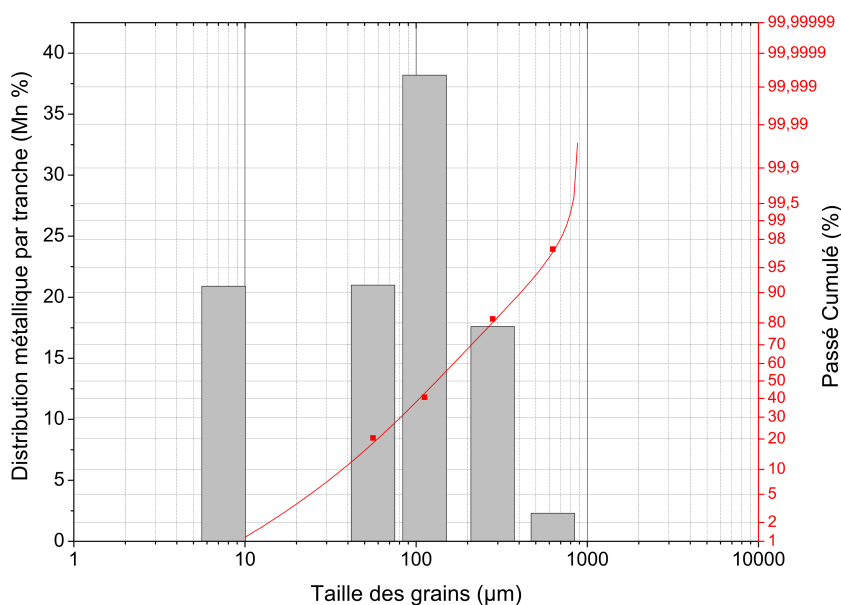


FIGURE 5.9: Représentation graphique de l'analyse granulo-chimique des résidus



FIGURE 5.10: Tamiseur vibreur avec série de tamis

Chapitre 6

Lixiviation par l'Oxalate de Potassium

6.1 Introduction

L'objectif de cette partie du travail est de simuler le processus de lixiviation de MnO_2 par un agent réducteur de nature organique. Le choix a été porté sur l'oxalate de potassium comme molécule modèle, appartenant aux groupes de composés hydrocarbonés simple dont la décomposition (oxydation) conduit facilement à la formation de gaz (CO_2 , CO) et de H_2O . Cette étude va nous permettre donc de comprendre l'influence des différents facteurs qui sont mis en jeu sur le processus de lixiviation, de comprendre aussi le mécanisme qui gouverne le processus de lixiviation de MnO_2 à travers une étude cinétique appropriée.

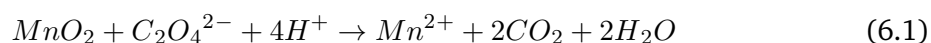
Les composés hydrocarbonés de ce genre, sont considérés comme des agents réducteurs bon marché et non dangereux. Ils peuvent donc être utilisés sous une forme relativement pure comme ils peuvent être introduit dans le procédé, s'ils sont issus d'un déchet industriel sous forme d'un mélange d'hydrocarbures. En hydrométallurgiques extractives, ces composés peuvent donc être considérer comme des produits alternatifs ayant un coût relativement faible et respectueux par ailleurs de certains aspects de l'environnement.

Dans les études actuelles cherchant à développer de nouveaux procédés qui mettent en oeuvre des réducteurs organiques bon marché, on peut citer particulièrement les cas suivants pour lesquels on a fait appel à la sciure [75], le glucose, le saccharose [?], le lactose [76], de la glycérine [77]. L'acide oxalique a également été utilisé comme un agent réducteur pour l'extraction du manganèse à partir de minerais de pyrolusite [78, 79]. La biolixiviation a été aussi étudié comme mode d'extraction à l'aide de micro-organismes produisant de l'acide oxalique en cours de leur mécanisme de digestion [80, 56].

6.2 Analyse Cinétique de Lixiviation

6.2.1 Réaction de Dissolution

La dissolution du manganèse est une réaction d'oxydo-réduction pour laquelle les ions $C_2O_4^{2-}$ jouent le rôle de réducteur pour le dioxyde de manganèse (MnO_2). La réaction peut être alors schématisée comme suit :



Les essais de lixiviation menés sur le résidu minier de manganèse ont été établis de manière à étudier l'influence des différentes variables du système sur la vitesse de la réaction de dissolution de MnO_2 . Par l'analyse de Mn^{2+} de la phase aqueuse, la cinétique de la réaction a été suivie à des intervalles de temps bien déterminés.

6.2.2 Effet des Facteurs de Lixiviation

6.2.2.1 Effet d'agitation

L'effet de l'agitation sur la lixiviation de la pyrolusite a été étudiée dans une solution de $K_2C_2O_4/H_2SO_4$ et dans un rapport $S/L = 50 \text{ g/L}$ avec une granulométrie du solide de $< 630 \mu m$, le mélange est ajusté à une température de 298 K . L'étude de la vitesse d'agitation a été réalisée dans la gamme : $0 - 1250 \text{ rpm}$ (tours par minute). Les résultats indiquent que le taux d'extraction du manganèse croît avec l'augmentation de la vitesse d'agitation jusqu'à 500 rpm et devient presque indépendant de l'agitation au-delà de cette valeur. Par conséquent, les essais qui vont suivre seront effectués à une agitation de 750 rpm afin de réduire l'effet du transfert de masse. Ces conditions par ailleurs vont permettre aux particules solides de rester en suspension dans une solution homogène (voir Fig. 6.1).

6.2.2.2 Effet du rapport Solide/Liquide

L'effet du rapport solide-liquide sur la dissolution de la pyrolusite a été étudié dans la gamme de $20 - 120 \text{ g/L}$. La Figure 6.2 montre l'effet de ce paramètre, la dissolution de l'oxyde de manganèse diminue avec l'augmentation du ratio solide-liquide. Ce résultat peut être expliqué par le fait que l'augmentation du nombre de particules pyrolusite par quantité de réactifs en solution engendre une saturation du milieu réactionnel, ce qui ralentit fortement la réaction de dissolution. Au-delà du rapport $S/L = 100 \text{ g/L}$ la concentration en Mn^{2+} dans la solution devient presque constante. Par ce fait, on peut considérer que la densité de pulpe maximale qui permet d'avoir les meilleures conditions d'extraction ne doit pas excéder la valeur du rapport de 100 g/L .

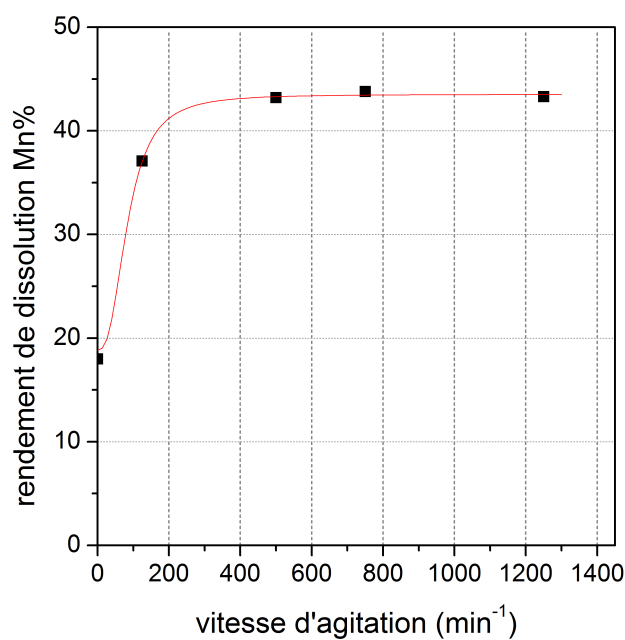


FIGURE 6.1: Effet de l'agitation sous les conditions suivantes : $[H_2SO_4]=0,5 \text{ mol/L}$; $[Ox]=0,25 \text{ mol/L}$; rapport $S/L=50 \text{ g/L}$; $t_{cond}=30 \text{ min}$; $<630 \mu\text{m}$; 25°C

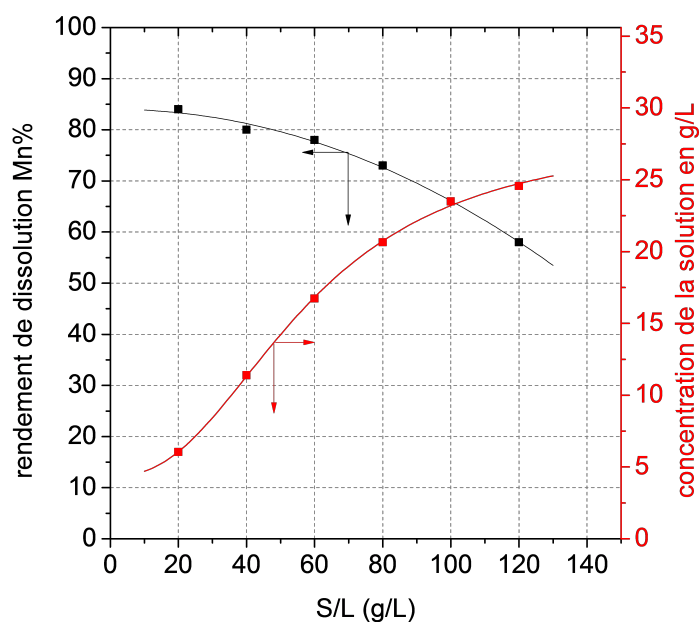


FIGURE 6.2: Effet de la densité de pulpe sous les conditions suivantes : $[H_2SO_4]=1,3 \text{ mol/L}$; $[Ox]=0,4 \text{ mol/L}$; $t_{cond}=30 \text{ min}$; $<630 \mu\text{m}$; 25°C

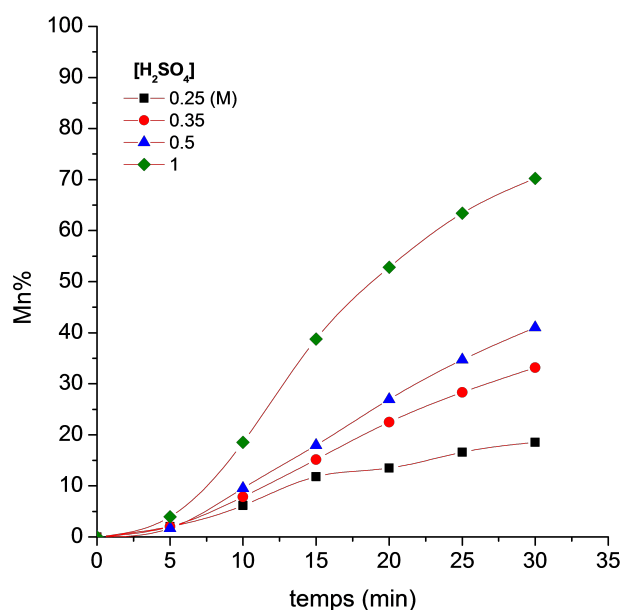


FIGURE 6.3: Effet de l'acide H_2SO_4 sous les conditions suivantes : $[Ox]=0,25 \text{ mol/L}$; rapport $S/L=50 \text{ g/L}$; $<630 \mu m$; $25^\circ C$

6.2.2.3 Effet de la concentration en H_2SO_4

L'effet de la concentration en acide H_2SO_4 sur la lixiviation du manganèse a été étudiée dans la gamme des concentrations allant de $0,25$ à 1 mol/L , sous les conditions suivantes :

- Concentration de $K_2C_2O_4$: $0,25 \text{ mol/L}$
- Température : $25^\circ C$
- Granulométrie : $< 630 \mu m$
- Rapport Solide/Liquide : $S/L = 50 \text{ g/L}$

La cinétique de lixiviation en fonction des différentes concentrations en H_2SO_4 est illustrée à la Figure 6.3. L'essai a montré que la concentration de l'acide a un effet significatif sur la lixiviation de la pyrolusite, au-delà d'un temps de contact de 30 min le taux d'extraction dans ces conditions peut aller jusqu'aux 84% en MnO_2 .

6.2.2.4 Effet de la concentration en $K_2C_2O_4$

L'influence de la concentration de $K_2C_2O_4$ sur la lixiviation du manganèse a été étudiée sous les conditions suivantes :

- Concentration de H_2SO_4 : 1 mol/L
- Température : $25^\circ C$
- Granulométrie : $< 630 \mu m$
- Rapport Solide/Liquide : $S/L = 50 \text{ g/L}$

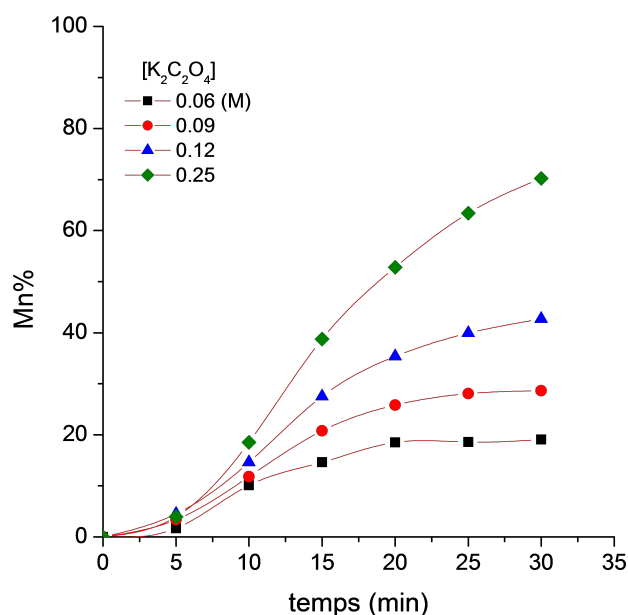


FIGURE 6.4: Effet de la concentration en oxalate de K sous les conditions suivantes : $[H_2SO_4] = 1 \text{ mol/L}$; rapport $S/L = 50 \text{ g/L}$; $< 630 \mu m$; $25^\circ C$

L'évolution en fonction du temps du rendement de dissolution du manganèse pour les différentes concentrations en oxalate de potassium est donné dans la Figure 6.4. Ces résultats montrent bien que dans le domaine des concentrations choisies, le taux de lixiviation augmente comme prévu avec l'augmentation de la concentration en oxalate. Étant donné que la réaction de dissolution de MnO_2 par les ions oxalates est une réaction stœchiométrique selon l'équation 6.1, le taux de conversion du manganèse $Mn(IV)$ solide en $Mn(II)$ soluble est fortement proportionnel à la concentration en $C_2O_4^{2-}$ dans la solution.

6.2.2.5 Effet de la granulométrie

L'effet de la granulométrie sur la dissolution du manganèse a été étudié en utilisant quatre tranches granulométriques, à savoir $< 630 \mu m$, $< 280 \mu m$, $< 125 \mu m$, $< 63 \mu m$. Dans les conditions suivantes :

- Concentration de $K_2C_2O_4$: $0,25 \text{ mol/L}$
- Concentration de H_2SO_4 : $0,5 \text{ mol/L}$
- Température : $25^\circ C$
- Rapport Solide/Liquide : $S/L = 50 \text{ g/L}$

Les résultats obtenus montrent que le taux de lixiviation augmente très légèrement par la diminution de la taille de particules de dioxyde de manganèse. Une augmentation relativement significative est observée pour la maille $< 63 \mu m$. Ce comportement peut être expliqué par le fait que à cette maille la surface de contact engendrée par le solide est suffisamment im-

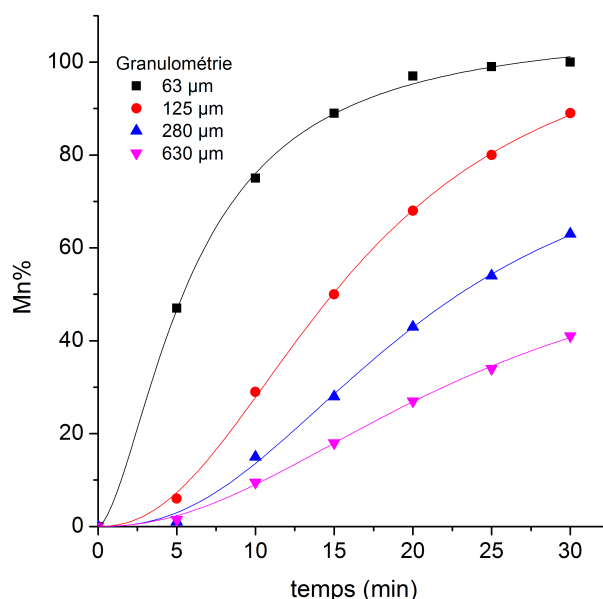


FIGURE 6.5: Effet de la granulométrie sous les conditions suivantes : $[H_2SO_4]=0,5 \text{ mol/L}$; $[Ox]=0,25 \text{ mol/L}$; rapport $S/L=50 \text{ g/L}$; $25^\circ C$

portante pour que le rendement de la réaction soit nettement amélioré (voir Figure 6.5).

6.2.2.6 Effet de la température

Les essais de lixiviation ont été effectués à des températures allant de $298^\circ K$ à $313^\circ K$ sous les conditions de :

- Concentration de $K_2C_2O_4$: $0,25 \text{ mol/L}$
- Concentration de H_2SO_4 : $0,5 \text{ mol/L}$
- Granulométrie : $< 630 \mu m$
- Rapport Solide/Liquide : $S/L = 50 \text{ g/L}$

Les résultats au niveau de la Figure 6.6 montrent que le taux de dissolution de manganèse augmente de façon significative avec la température. À $298^\circ K$, on peut extraire environ 40% uniquement de MnO_2 après 30 min de lixiviation, alors que cette valeur peut atteindre les 70% à une température de $313^\circ K$. On peut conclure donc à ce propos que le taux d'extraction du manganèse peut être nettement amélioré par la température, cela est dû probablement à la réactivité de MnO_2 liée étroitement à ce facteur.

6.2.3 Discussion des résultats

Comme il a été bien expliqué à la section *Modèles Mathématiques Appliqués à la Cinétique Hétérogène* au niveau de la *Partie I*; toutes les réactions hydrométallurgiques sont de nature

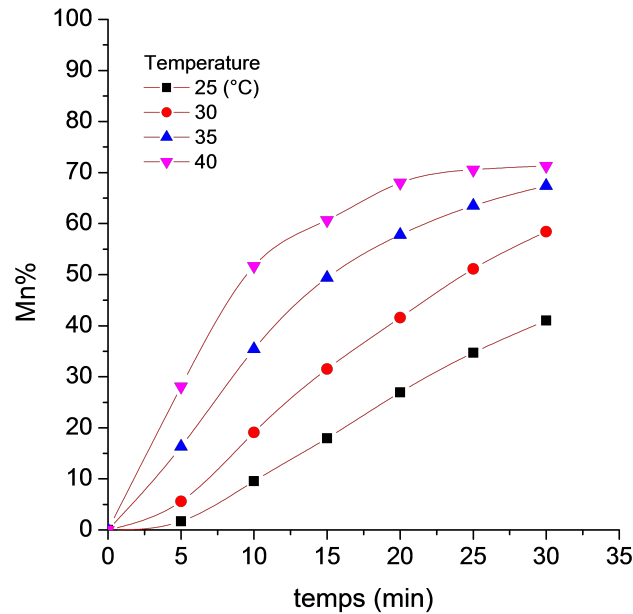


FIGURE 6.6: Effet de la température sous les conditions suivantes : $[H_2SO_4]=0,5 \text{ mol/L}$; $[Ox]=0,25 \text{ mol/L}$; rapport $S/L=50 \text{ g/L}$; $<630 \mu m$

hétérogène, car le système réactionnel comporte essentiellement plusieurs phases non miscibles. L'étape de la lixiviation en est un exemple type puisque le milieu réactionnel contient une phase solide (minéral) et une phase liquide (agent de lixiviation) et dans de nombreux d'autres cas on a la phase gazeuse qui peut être aussi impliquée dans le système.

À ce propos, le «*modèle cœur rétrécissant*» (SCM) est le modèle cinétique le plus adéquat qui permet d'approcher la compréhension du mécanisme réactionnel qui gouverne les interactions solide-liquide d'une phase minérale mise en suspension dans un milieu réactionnel donné. Il reste aussi à dire que ce modèle est le plus étudié et recommandé par plusieurs auteurs [62, 81, 82, 65, 83]. En vue de déterminer l'étape limite qui contrôle le processus de dissolution de la pyrolusite dans un milieu acide en présence de l'oxalate de potassium, deux types de mécanismes peuvent être envisagés selon les hypothèses du modèle (SCM) ;

- le premier celui pour lequel la cinétique de lixiviation est contrôlée par la réaction chimique à l'interface solide-liquide et qui peut être représenté par la relation suivante :

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_r \cdot t \quad (6.2)$$

- le deuxième pour lequel l'étape de diffusion au niveau de la couche formée par les produits de la réaction, gouverne le processus de dissolution et dont l'expression cinétique est la suivante :

$$1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha) = k_d \cdot t \quad (6.3)$$

- et dans le cas où la cinétique est sous contrôle mixte par la diffusion à travers la

couche des produits de la réaction et celle diffuse qui entourent la particule, l'équation suivante développée par les auteurs DICKINSON *et al.* 1999 est la plus appropriée [64] :

$$\left(\frac{1}{(1-\alpha)^{1/3}} - 1 \right) + \frac{1}{3} \ln(1-\alpha) = k_m \cdot t \quad (6.4)$$

où α et t est respectivement le taux de conversion de la particule solide et le temps de réaction, k_r est la constante apparente de vitesse de la réaction chimique de surface, k_d est la constante apparente de vitesse de diffusion à travers la couche des produits de la réaction et enfin k_m c'est la constante apparente relative au modèle de vitesse où la cinétique de la réaction est sous contrôle d'une diffusion double (contrôle mixte).

Afin de pouvoir déterminer parmi les modèles cités en haut celui qui décrit le mieux le processus de lixiviation étudié, on a fait appel aux résultats obtenus à partir des essais réalisés précédemment. Le modèle le plus adéquat, doit en principe présenter une forte linéarité en fonction du temps avec les différents facteurs étudiés, comme le montrent clairement les formes intégrées des modèles.

Le Tableau 6.1 présente les valeurs des constantes de vitesse apparente relatives aux différents modèles et sous différentes conditions opératoires ainsi que les coefficients de corrélations (R^2) correspondants.

L'analyse des régressions obtenues montre que les données expérimentales corréleront assez bien avec l'équation 6.2 (voir Figures 6.7, 6.8, 6.9 et 6.10, ce qui suggère que la cinétique de dissolution du manganèse soit contrôlée par l'étape de la réaction chimique. Les coefficients de corrélation correspondant au modèle 6.2 sont effectivement élevés. Cette forte linéarité plaide largement en faveur de ce modèle.

Donc conformément à ces résultats, on peut conclure que la cinétique de dissolution du manganèse par l'oxalate de potassium est sous contrôle de la réaction chimique. Par conséquent, l'expression de la vitesse de ce processus peut être écrite comme suit :

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \frac{k_0}{r_0} [H_2SO_4]^a [K_2C_2O_4]^b \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot t \quad (6.5)$$

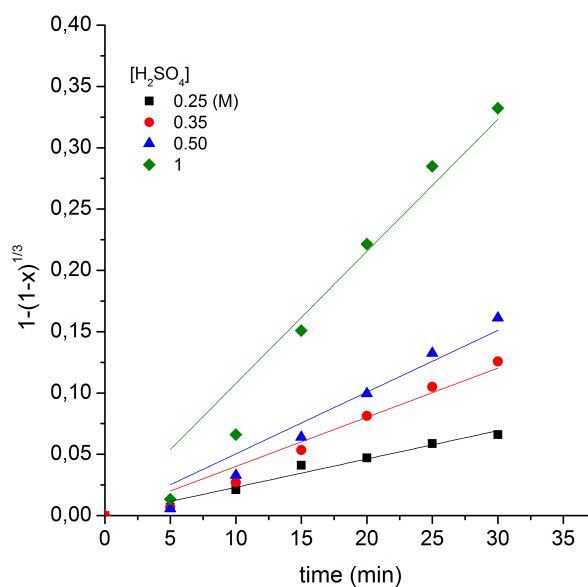
dont :

$$\frac{k_0}{r_0} [H_2SO_4]^a [K_2C_2O_4]^b \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = k_r$$

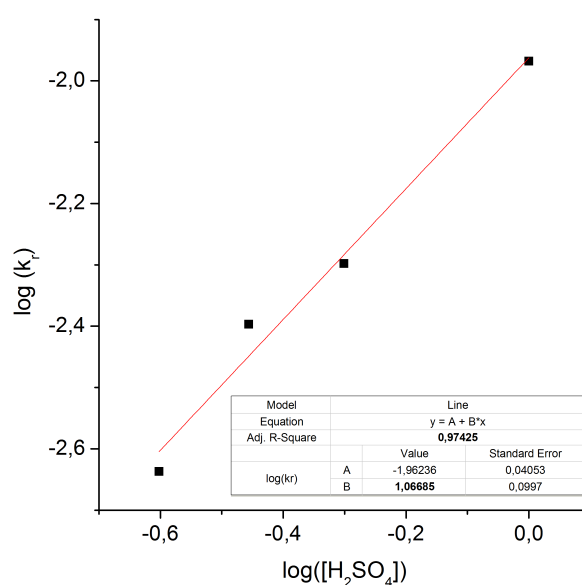
Les constantes a et b correspondent respectivement à l'ordre partiel de réaction par rapport aux paramètres H_2SO_4 , $K_2C_2O_4$. La méthode graphique adoptée pour le calcul de ces constantes permet, à partir des relation qui existent entre la constante k_r et les différents paramètres ci-dessus, de tracer les droites $\log(k_r)$ en fonction du $\log[H_2SO_4]$, $\log[K_2C_2O_4]$.

Le calcul de la pente de ces droites permet d'avoir une bonne estimation de la valeur de

ces constantes. Pour la concentration en acide H_2SO_4 l'ordre de réaction trouvé est de 1,07 et 0,96 pour la concentration en $K_2C_2O_4$.



(a)



(b)

FIGURE 6.7: Effet de l'acide; (a) ajustement des données cinétiques selon le modèle $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$; (b) variation de k_r en fonction de $[H_2SO_4]$

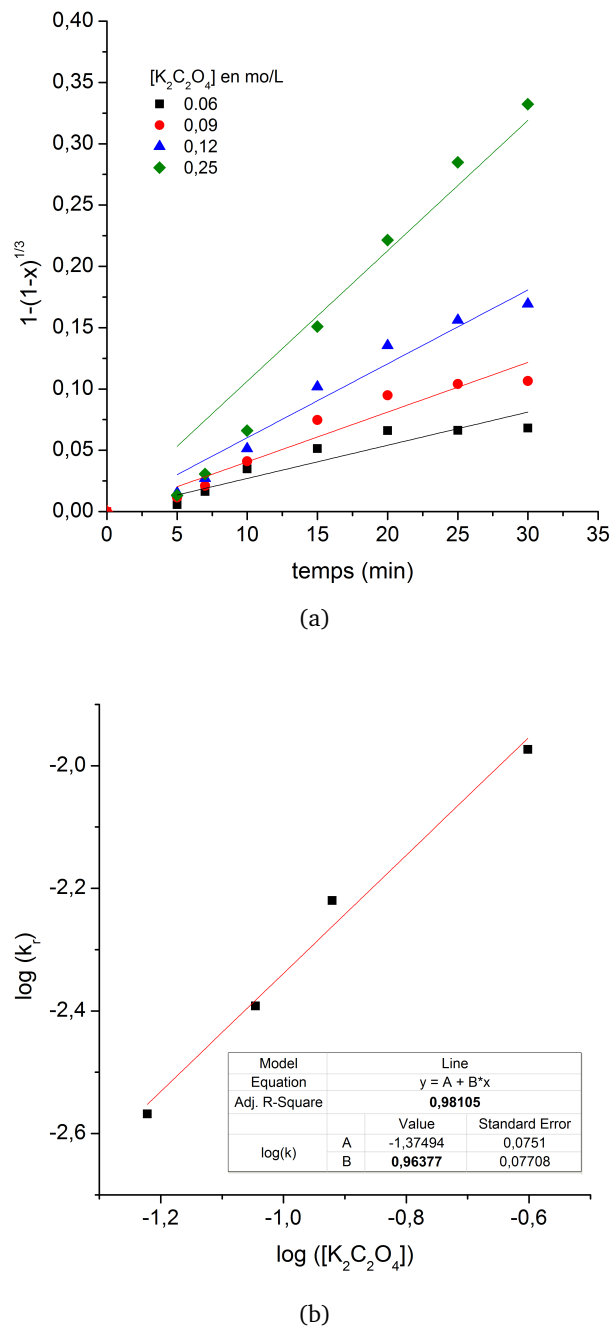
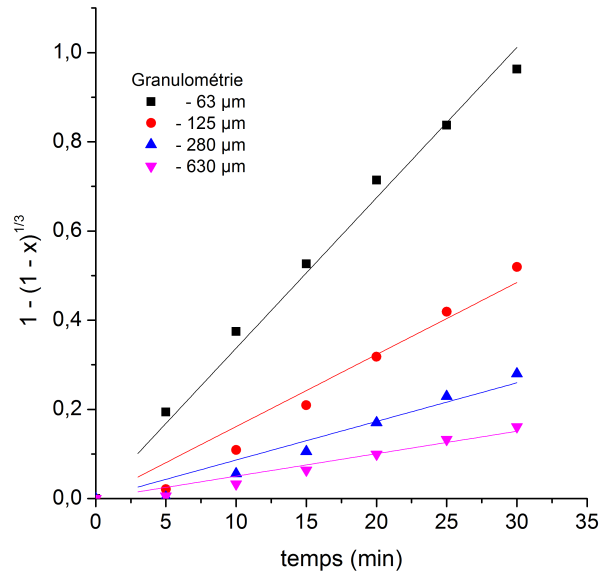


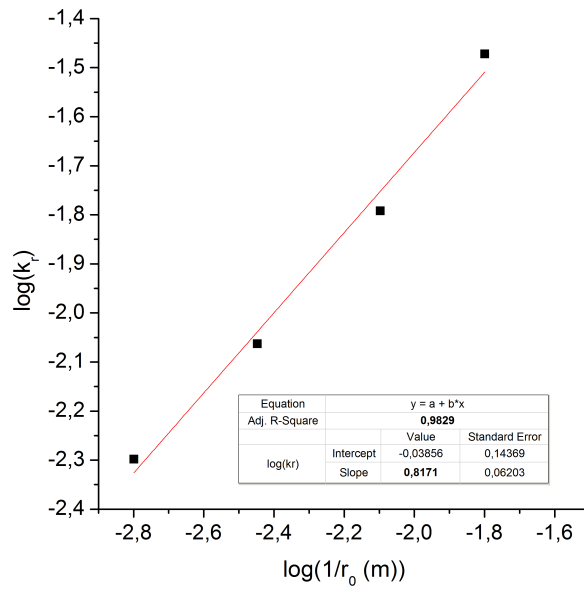
FIGURE 6.8: Effet de l'oxalate de K; (a) ajustement des données cinétiques selon le modèle $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$; (b) variation de k_r en fonction de $[K_2C_2O_4]$

L'effet de la granulométrie sur la cinétique de dissolution a permis d'évaluer la relation entre les constantes de vitesse et l'inverse du rayon initial de la particule (r_0). Cette relation est fortement linéaire avec un coefficient de corrélation de 0,99 (Fig. 6.9 (a)). Ceci confirme une fois de plus que la cinétique est gouvernée par l'étape de la réaction chimique.

L'énergie d'activation apparente E_a a été calculée à partir de la relation d'Arrhenius. La relation linéaire entre $\ln(k_r)$ et les différents rapports $(1/T)$ a permis d'estimer la valeur de cette énergie à $(63,7 \pm 2.9) \text{ kJ/mol}$.



(a)



(b)

FIGURE 6.9: Effet de la granulométrie; (a) ajustement des données cinétiques selon le modèle $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$; (b) variation de k_r en fonction de r_0

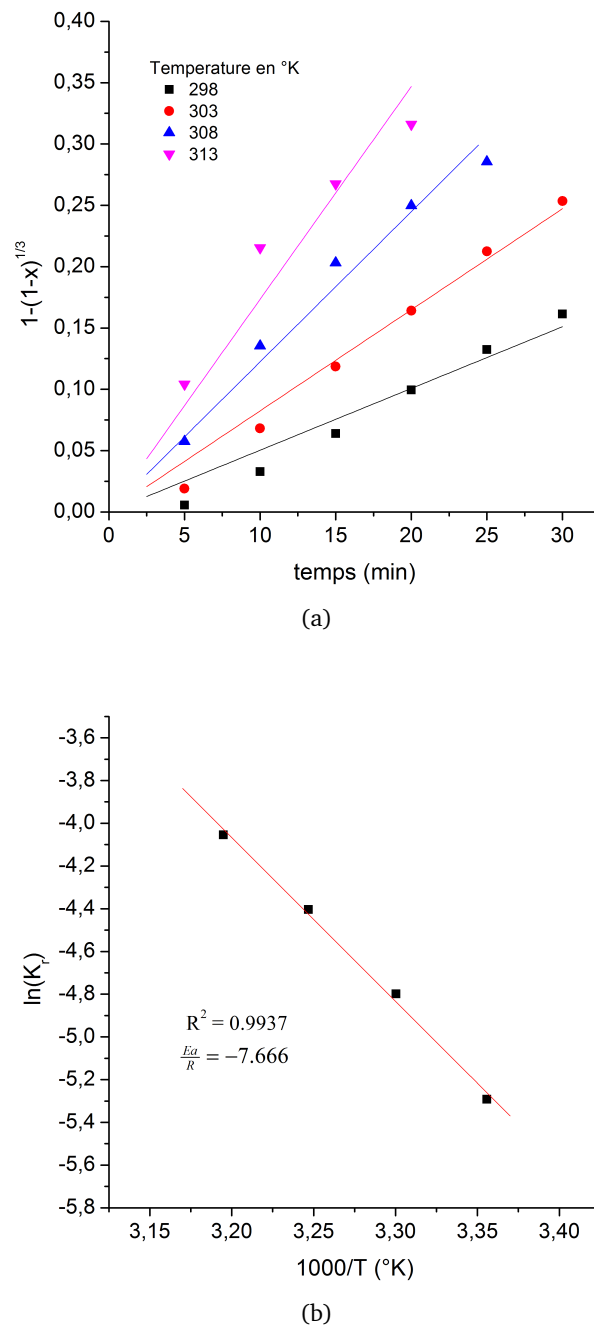


FIGURE 6.10: *Effet de la température; (a) ajustement des données cinétiques selon le modèle $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$; (b) variation de k_r en fonction de $T^{\circ}\text{K}$*

La littérature montre que les processus hétérogènes contrôlés par la diffusion sont peu dépendants de la température, alors que les processus contrôlés chimiquement sont fortement dépendants de la température. Par conséquent, la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction de dissolution peut être utilisée pour prévoir l'étape contrôlant la vitesse. L'énergie d'acti-

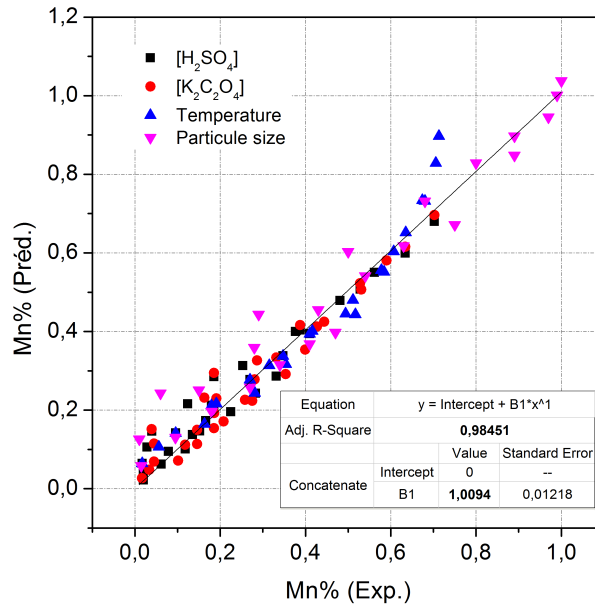


FIGURE 6.11: Adéquation du modèle cinétique par comparaison des valeurs de la fonction réponse calculées à celles mesurées

vation d'un processus contrôlé par diffusion est généralement égale à 21 kJ/mole ou moins. Alors que l'énergie d'activation est le plus souvent dans la gamme de 40 à 100 kJ/mole quand le processus est sous contrôle de la réaction chimique [84, 85]. La valeur de l'énergie d'activation calculée donc est en accord avec les résultats obtenus concernant le régime cinétique. Selon l'équation 6.5, l'expression de k_r devient :

$$k_r = \frac{1,45 \times 10^7}{r_0^{0,82}} [H_2SO_4]^{1,07} [K_2C_2O_4]^{0,96} \exp\left(-\frac{63\,735}{RT}\right) \quad (6.6)$$

Pour tester la concordance entre les taux de conversions expérimentaux et les valeurs calculées à partir du modèle semi-empirique 6.2, le graphe de $X_{(Exp)}$ en fonction de $X_{(Pred.)}$ a été tracé. On observe un assez bon accord entre les valeurs calculées et celles expérimentales comme le montre la Figure 6.11.

6.3 Conditions Optimales de Lixiviation

Comme il a été expliqué au chapitre 4, la méthodologie des surfaces de réponses est un ensemble de méthodes statistiques et analytiques, utilisée le plus souvent pour la modélisation et l'analyse des processus qui relèvent le plus souvent du domaine de l'ingénierie.

Cette technique permet par ce fait de mettre en relation mathématique une fonction réponse (*variable de sortie*) avec un certain nombre de paramètres qui doivent être a priori

TABLE 6.1: Coefficients de corrélation et constantes cinétiques des différents modèles

Conditions de l'essai	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	$1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha)$	$(\frac{1}{(1 - \alpha)^{1/3}} - 1) + \frac{1}{3} \ln(1 - \alpha)$
	$k_r(\text{min}^{-1})$	$k_d(\text{min}^{-1})$	$k_m(\text{min}^{-1})$
Effet de l'acide $[H_2SO_4] = 0,25; 0,35; 0,50; 1,0 (M)$ $[K_2C_2O_4] = 0,25 \text{ mol/L}$ $298^\circ K; S/L = 50 \text{ g/L}; < 630 \mu m$	0,0023	~ 0	$0,69 \cdot 10^{-4}$
	0,0040	0,0011	$2,4010^{-4}$
	0,0050	0,0018	$3,0010^{-4}$
	0,0110	0,0071	$23,010^{-4}$
Effet de l'oxalate de K $[K_2C_2O_4] = 0,06; 0,09; 0,12; 0,25 (M)$ $[H_2SO_4] = 1 \text{ mol/L}$ $298^\circ K; S/L = 50 \text{ g/L}; < 630 \mu m$	0,0027	$4,910^{-4}$	$0,9310^{-4}$
	0,0041	0,0011	$2,2510^{-4}$
	0,0060	0,0024	$5,5310^{-4}$
	0,0106	0,0071	0,0023
Effet de la granulométrie $r_0 (\mu m) = < 63; < 125; < 280; < 630$ $[H_2SO_4] = 0,25 \text{ mol/L}$ $[K_2C_2O_4] = 0,5 \text{ mol/L}; S/L = 50 \text{ g/L}; 298^\circ K$	0,0337	0,0347	0,0584
	0,0161	0,0141	0,0075
	0,0087	0,0049	0,0014
	0,0050	0,0018	0,0004
Effet de la température $T(^{\circ}K) = 298; 303; 308; 313$ $[H_2SO_4] = 0,25 \text{ mol/L}$ $[K_2C_2O_4] = 0,5 \text{ mol/L}; S/L = 50 \text{ g/L}; < 630 \mu m$	0,0050	0,0018	0,0004
	0,0080	0,0043	0,0012
	0,0122	0,0075	0,0024
	0,0173	0,0116	0,0036

TABLE 6.2: Codage des niveaux des facteurs choisis

Facteurs	Symbole	Niveaux codés des facteurs		
		Bas	Centre	Haut
		-1	0	+1
$[H_2SO_4](mol/L)$	x_1	0,5	1	1,5
$[K_2C_2O_4](g/L)$	x_2	0,1	0,35	0,6
$S/L(g/L)$	x_3	20	70	120

contrôlables (*variables dépendantes*) et qui peuvent avoir de l'influence élevée sur l'évolution du système étudié. Le modèle mathématique empirique conçu grâce à cette méthode, permet de déterminer une relation d'approximation entre la variable de sortie et les variables d'entrées (*variables dépendantes*) en vue de connaître les conditions de marche optimales du procédé et atteindre des valeurs de réponse souhaitables. Le *plan factoriel Box-Behnken* (BBD) [67] a été choisi pour déterminer la relation entre la fonction de réponse ; à savoir le taux de dissolution du manganèse exprimé en $Mn\%$ et les facteurs suivants :

- la concentration en acide sulfurique $[H_2SO_4]$,
- la concentration en oxalate de potassium $[K_2C_2O_4]$
- et le rapport solide/liquide qui exprime la concentration en solide de la pulpe (S/L).

Un arrangement particulier des points d'essais dans la matrice d'expérience associée à la conception Box-Behnken (voir le paragraphe 4.2.2 du chapitre 4), permet la mise au point d'un modèle statistique de second ordre avec une estimation de manière efficace de ses coefficients [86]. Ce qui rend possibles le calcul concernant la fonction réponse à des niveaux intermédiaires et d'évaluer, par ce fait, les performances du système à tout point expérimental dans le domaine étudié.

Le Tableau 6.2 présente l'intervalle d'étude des facteurs sélectionnés avec leurs niveaux réelles et codés correspondant. Pour un plan factoriel BBD de trois facteurs à trois niveaux, un total de 15 essais est nécessaire (voir Tableau 6.3). La relation mathématique entre la fonction de réponse ($Mn\%$) et les variables indépendantes (facteurs codés x_i) peut être approximée par une équation polynomiale quadratique de la manière suivante :

$$Mn\% = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=2}^3 \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (6.7)$$

Où β_0 constante du modèle ; x_1 , x_2 et x_3 variables indépendantes (facteurs codés) ; β_1 , β_2 et β_3 sont des coefficients linéaires ; β_{12} , β_{13} et β_{23} sont des coefficients d'interactions et β_{11} , β_{22} et β_{33} sont les coefficients quadratiques ; ε erreur résiduelle. A partir des résultats expérimentaux qui figure au Tableau 6.3 les valeurs de ces coefficients ont été estimées par la méthode des moindres carrés en utilisant le logiciel de statistique R à package dédié aux plans d'expériences (*RcmdrPlugin.DoE*). La relation entre la réponse $Mn\%$ et les variables en valeurs codées a été obtenu comme suit :

TABLE 6.3: Matrice expérimentale à quatre facteurs codés avec résultats expérimentaux

N° du test	Niveaux codés des variables			Réponses %	
	x_1	x_2	x_3	Mn%	
				Mesuré	Calculé
1	-1	-1	0	22,1	23,9
2	+1	-1	0	22,5	25,3
3	-1	+1	0	30,5	27,7
4	+1	+1	0	73,8	72,0
5	-1	0	-1	47,7	50,2
6	+1	0	-1	75,8	77,3
7	-1	0	+1	27,6	26,1
8	+1	0	+1	47,3	44,8
9	0	-1	-1	64,6	60,3
10	0	+1	-1	66,0	66,3
11	0	-1	+1	12,9	12,6
12	0	+1	+1	52,9	57,2
13	0	0	0	67,0	71,0
14	0	0	0	75,0	71,0
15	0	0	0	71,0	71,0

$$\begin{aligned}
 Mn\% = & 71 + 11,437x_1 + 12,637x_2 - 14,175x_3 \\
 & - 16,637x_1^2 - 17,137x_2^2 - 4,762x_3^2 \\
 & + 10,725x_1x_2 + 2,100x_1x_3 + 9,650x_2x_3
 \end{aligned} \tag{6.8}$$

6.3.1 Analyse statistique

L'analyse de la variance (ANOVA) a été utilisée pour évaluer la signification statistique des termes du modèle (voir la section 4.3.3 du chapitre 4). Les résultats présentés au Tableau 6.4 montrent que les termes du modèle ; linéaires et quadratiques, sont hautement significatifs, ce qui se traduit par les valeurs faibles qu'on peut observer au niveau de leurs probabilités respectives $P - value$. Alors que le manque d'ajustement (*Lack of fit*) relatif à l'équation du modèle est jugé non significative étant donné que la valeur du test $F - value$ et de 1,5993 et sa probabilité correspondante vaut $Prob.(> F) = 0,4070510$. Ce qui prouve que le modèle quadratique obtenu est suffisamment adapté pour la description du processus de lixiviation.

On peut juger aussi de l'adéquation du modèle par une analyse graphique, en vérifiant la normalité des résidus et en comparant les résultats mesurés avec ceux prédits par le modèle. La figure 6.12 indique que la distribution des résidus studentisés suit une loi normale, étant donné que les points de la distribution suivent une ligne droite. Ce qui montre de manière plausible la validité du modèle. En ce qui concerne le tracé relatif à la comparaison des valeurs mesurées avec ceux prédits, la figure 6.13 met en évidence l'aspect fortement linéaire

de la relation entre les deux résultats, avec un taux de dispersion assez réduit. On peut donc conclure que les valeurs prédites sont en bon accord avec ceux expérimentales.

TABLE 6.4: Analyse de la Variance (ANOVA)

Mn%					
Source de variation	ddl	Sum Sq(SS)	Mean Sq (MS)	F-value	P-value
$FO(x_1, x_2, x_3)$	3	3931,6	1310,54	60,2451	0,0002399
$TWI(x_1, x_2, x_3)$	3	850,2	283,41	13,0283	0,0084596
$PQ(x_1, x_2, x_3)$	3	1976,7	658,90	30,2892	0,0012417
Résidus	5	108,8	21,75		
Manque d'ajustement	3	76,8	25,59	1,5993	0,4070510
Erreur pure	2	32,0	16,00		
R^2	0,9842				
R_{adj}^2	0,9557				

FO first order , TWI two factor interaction, PQ pure quadratic

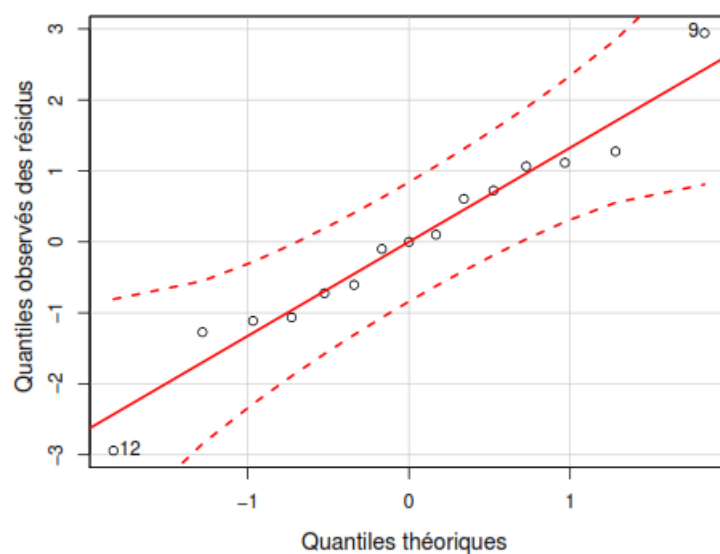


FIGURE 6.12: Analyse des résidus par le test de normalité

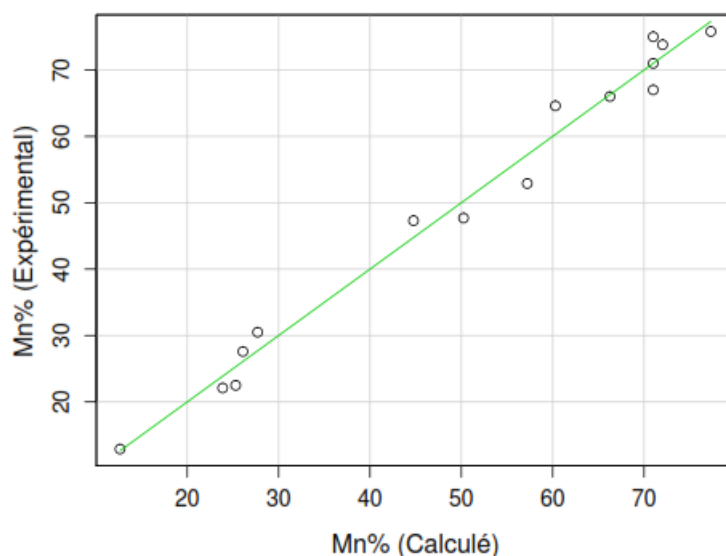


FIGURE 6.13: Adéquation du modèle par comparaison des valeurs observées de la fonction réponse à celles calculées

6.3.2 Surfaces de réponses

La Figure 6.14 montre le taux de récupération du manganèse en fonction de la concentration en acide $[H_2SO_4]$ et le rapport Solide-Liquide (S/L). La concentration en oxalate de potassium $[K_2C_2O_4]$ a été maintenue à une valeur constante de $0,35 \text{ mol/L}$. La représentation graphique montre que le rapport S/L a effet significatif sur la lixiviation de dioxyde de manganèse. Une augmentation de la concentration en solide de la pulpe entraîne une diminution rapide sur le taux de récupération. Ce résultat peut facilement être expliqué par le fait qu'on atteint rapidement la saturation de la solution en ions dissous ce qui limite fortement la dissolution du manganèse malgré l'augmentation de la concentration en solide.

Dans l'intervalle défini par les facteurs d'essai, la figure 6.15 montre une surface de réponse de forme concave révélant l'existence d'une valeur maximale qu'on peut atteindre relative au taux d'extraction ($Mn\%$). L'existence d'un effet conjoint des deux facteurs affectant fortement la valeur de la réponse peut être mieux illustré par le tracé des courbes iso-valeur, dont les formes assez elliptiques indiquent incontestablement l'existence d'une interaction. La plus forte récupération en MnO_2 a été observée pour des intervalles de concentrations $0,3 - 0,4 \text{ mol/L}$ et $1,1 - 1,3 \text{ mol/L}$ respectivement d'oxalate de potassium et d'acide sulfurique.

La figure 6.16 montre l'effet de la concentration en oxalate de potassium et la concentration en solide (S/L) sur le taux de récupération du manganèse pour une concentration en acide égale à 1 mol/L . On peut voir clairement que la récupération du manganèse dé-

pend de manière significative de ces deux facteurs. La représentation graphique montre aussi l'existence d'une zone où le taux d'extraction du manganèse atteint un maximum d'extraction dans le domaine d'étude relatif aux deux facteurs.

Comme on peut voir à partir des résultats illustrés, une augmentation de la concentration en oxalate de potassium jusqu'à une valeur limite appartenant à l'intervalle $0,35 - 0,45 \text{ mol/L}$, entraîne une augmentation de la récupération qui peut aller jusqu'à 80%. Par la suite l'allure de la courbe de récupération tend à diminuer malgré une concentration élevée en réducteur.

En terme général, les figures 6.14, 6.15 et 6.16 indiquent que la concentration en acide sulfurique, la concentration en oxalate et le rapport S/L ont une influence considérable sur la récupération du manganèse.

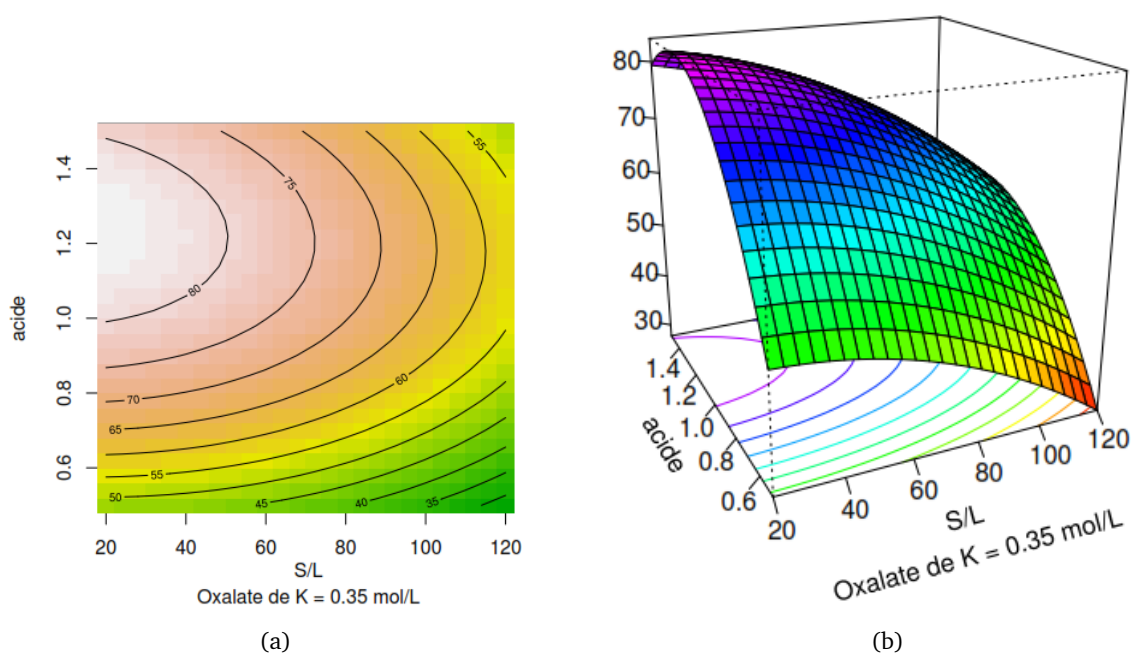


FIGURE 6.14: Variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration d'acide et du rapport S/L : (a) courbes iso-valeurs; (b) surface de réponses

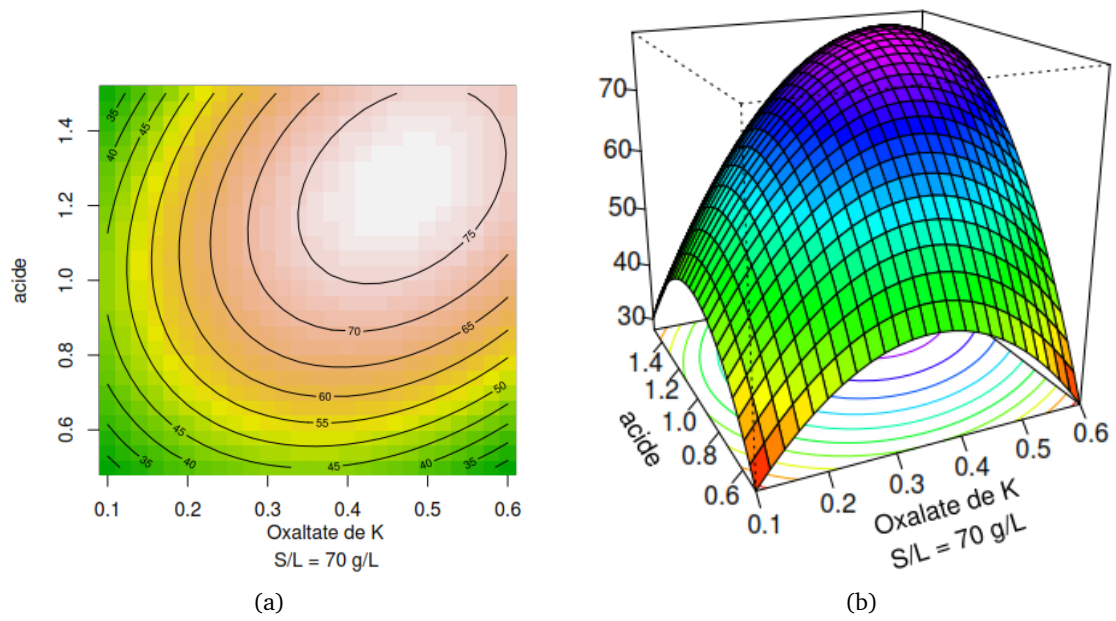


FIGURE 6.15: Variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'acide et celle de l'oxalate de K : (a) courbes iso-valeurs; (b) Surface de réponses

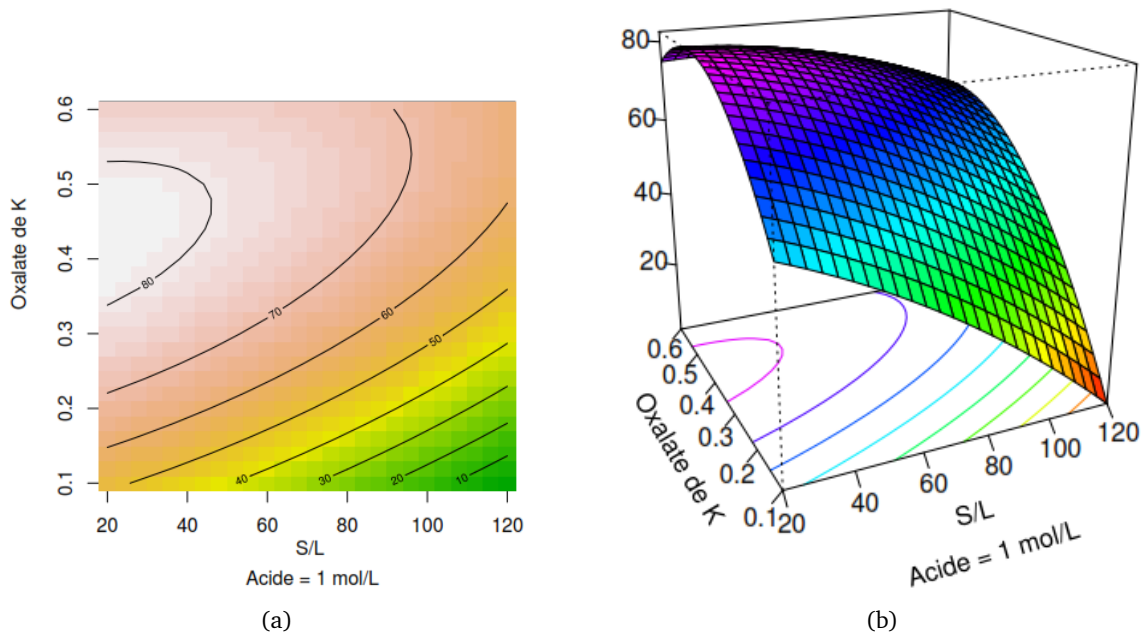


FIGURE 6.16: Variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'oxalate de K et du rapport S/L : (a) courbes iso-valeurs; (b) Surface de réponses

6.3.3 Détermination des conditions optimales

Comme il a été signalé à la section 6.3, la méthodologie des surfaces de réponses nous a permis d'étudier les trois facteurs opératoires (*concentration en acide sulfurique*, *concentration en oxalate de potassium* et le *rapport Solide-Liquide*) qui maximisent le taux de récupération du manganèse. Elle nous a permis aussi de mettre au point un modèle statistique convenable pour décrire le processus en question.

Le modèle ainsi ajusté peut donc être utilisé pour calculer les conditions de marches optimales qui vont nous permettre de réaliser un maximum de récupération du manganèse par lixiviation. Par ailleurs, une représentation graphique telle que celle proposée par les figures 6.14, 6.15 et 6.16 permet aussi, après une analyse assez judicieuse, de cerner suffisamment la zone optimale recherchée.

L'analyse des résultats illustrés sur la figure 6.2, montre clairement que la concentration en solide (S/L) optimale qui permet d'avoir un meilleur taux d'extraction du manganèse appartient au domaine de concentration $50 - 70 \text{ g/L}$. On remarque qu'au-delà de cet intervalle, le gain en extraction n'est que faiblement amélioré malgré les valeurs plus élevées du rapport solide-liquide utilisées. L'analyse aussi des résultats relatifs aux figures 6.15 (a) et 6.15(b) va permettre par ailleurs de déterminer, les conditions de concentrations optimales en acide et en réducteur.

On peut conclure que pour un temps de lixiviation de 30min et sous une température de 25°C le taux de récupération du manganèse peut atteindre 80% Mn avec un rapport solide-liquide $S/L = 50 - 70 \text{ g/L}$ et sous les conditions de concentration suivantes : $[H_2SO_4] = 1,1 - 1,3 \text{ mol/L}$, $[K_2C_2O_4] = 0,35 - 0,45 \text{ mol/L}$.

6.4 Conclusion

L'extraction du manganèse à partir des résidus minier a pu atteindre un rendement qui voisine 80% après un temps de contact de 30 min et sous une température de 25°C . L'opération de lixiviation a été menée sous les conditions optimales de concentrations suivantes :

- concentration en acide $[H_2SO_4] = (1,1 \pm 0,1) \text{ mol/L}$
- concentration de l'oxalate de potassium $[K_2C_2O_4] = (0,40 \pm 0,05) \text{ mol/L}$
- rapport solide-liquide : $S/L = (60 \pm 10) \text{ g/L}$

Ces conditions optimales ont été obtenus suite à l'établissement d'un plan pour surfaces de réponse (*plan de Box-Behnken*) pour trois facteurs à trois niveaux et avec effets d'interactions. Ce plan a permis une estimation efficace des coefficients de premier et de second ordre relatif au modèle associé à la fonction réponse étudiée, tous les tests d'évaluation menés dans ce sens l'ont confirmé. Par conséquent, on peut dire que le modèle que nous avons établi nous a permis d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus et nous a conduits par ailleurs à

localiser assez bien la position optimale recherchée.

La solution de lixiviation riche en manganèse titre en moyenne : 17 g/L Mn ; $0,43 \text{ g/L Fe}$ et $1,2 \text{ g/L Ca}$. Il apparaît clair d'après ces résultats que le processus de lixiviation s'est opéré de manière moins sélective. Sur le diffractogramme de la figure 6.17 relatif au résidu de lixiviation, on observe, par comparaison à celui de l'échantillon initial, la disparition de certaines phases minérales porteuses du fer et de l'élément calcium ; ces phases ont donc été lixiviées. Le résidu d'attaque représente environ 42% de l'échantillon initial et se trouve enrichi essentiellement en SiO_2 . Il titre en moyenne : 20,1% ; 48,0% ; 19,1% ; 0,36% ; 0,24 .

L'analyse cinétique montre que la vitesse de lixiviation augmente de façon significative avec l'augmentation de la concentration en H_2SO_4 , de la concentration en oxalate de potassium dans une certaine mesure, augmente aussi avec la température et avec une granulométrie plus fine. Les résultats montrent également que la cinétique de lixiviation de MnO_2 par l'oxalate de potassium en milieu acide sulfurique est gouverné par l'étape de la réaction chimique au niveau de l'interface solide-liquide.

En accord donc avec ce qui précède, l'expression mathématique suivante, développée à partir des résultats cinétiques, reste la plus appropriée pour décrire convenablement le processus de dissolution de la pyrolusite :

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \frac{1,45 \times 10^7}{r_0^{0,82}} [\text{H}_2\text{SO}_4]^{1,07} [\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4]^{0,96} \exp\left(-\frac{63735}{RT}\right).t$$

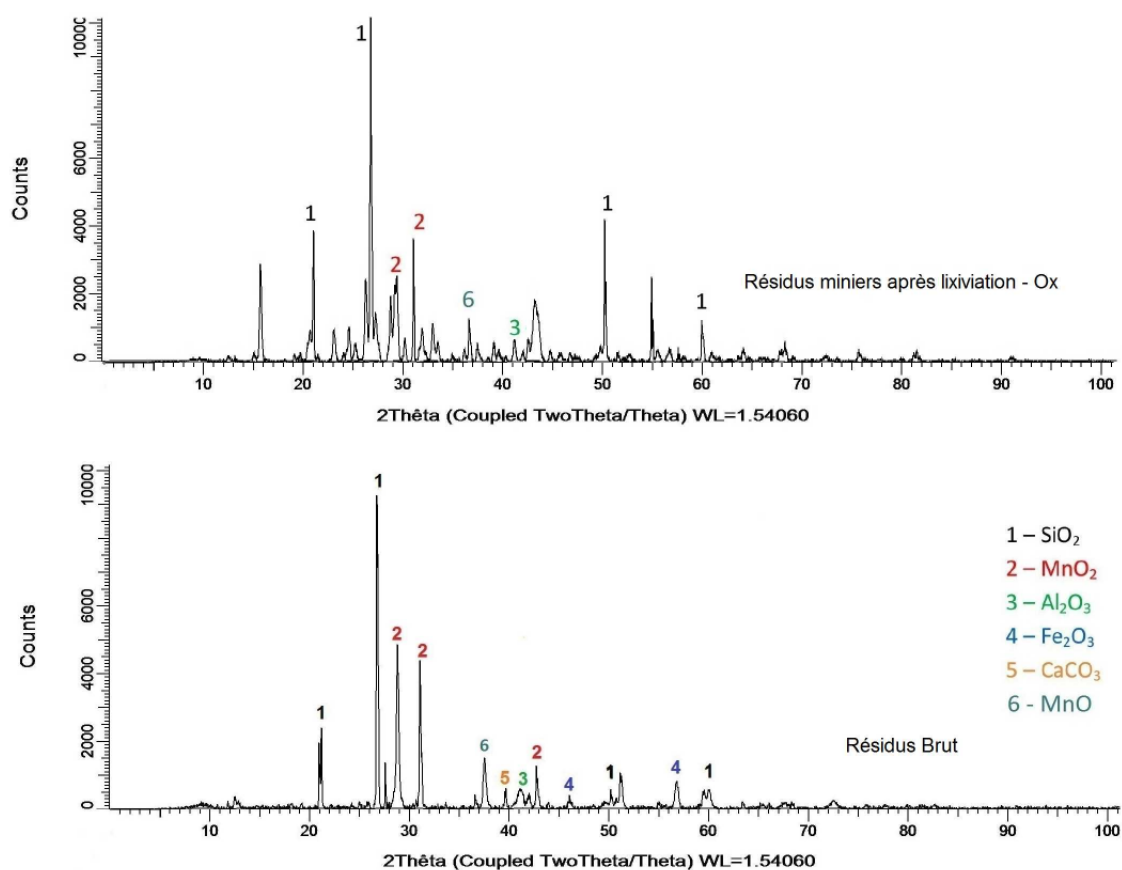


FIGURE 6.17: Diffractogramme des résidus miniers avant et après lixiviation par l'oxalate de potassium

Chapitre 7

Lixiviation par les Margines

7.1 Introduction

L'introduction de nouveaux réducteurs organiques dans les procédés hydrométallurgiques de manganèse est un souci permanent pour le métallurgiste, en vue d'améliorer les performances d'extraction. Dans ce cadre on peut citer à titre d'exemple, les études relativement récente, basées essentiellement sur l'utilisation d'effluents solides ou liquides comme agents réducteur. Ces effluents qui sont principalement issus des industries agroalimentaires sont connus pour l'essentiel par leur forte charge organique qui les compose. À ce propos je peux citer l'étude qui a concerné l'utilisation de la *mélasse*¹ en tant qu'agent de lixiviation de MnO_2 [87, 88, 89].

La *vinasse*² effluent post-distillatoire a fait l'objet aussi, dans un but d'élimination, de plusieurs travaux de recherche [90, 91, 92, 93]. Ces travaux ont montré la pertinence d'utiliser ces effluents dans un procédé hydrométallurgique de manganèse comme agent réducteur. Ces effluents sont généralement caractérisés par une acidité assez forte, une température élevée, mais surtout par une très forte teneur en composés organiques (acides organiques, acides aminés, sucres, polysaccharides, protéines et complexes minéraux).

La Fig. 7.1 montre l'ampleur d'une zone réservée au stockage de la vinasse produite à une usine de distillation de l'alcool à partir de la mélasse, c'est une zone située à Sidi Allal Tazi au Maroc.

D'autres effluents à l'état solide sous forme de biomasse ont été également utilisés dans le même but métallurgique et dont les résultats se révèlent assez réussis. On peut citer à cet égard la sciure du bois, épis et tiges de maïs (*fourrage*) et bien d'autres composés organiques [94, 95, 96, 97]. Les essais relatifs à l'utilisation de ces réducteurs ont été assez encourageants avec des résultats particulièrement comparables. La seule disparité qu'on a pu soulever à travers la lecture de ces travaux réside uniquement dans les conditions optimales

1. Résidu de fabrication du sucre, constitué de sucres non cristallisables.

2. Effluents qui résultent de la fabrication des alcools à partir de la canne à sucre ou de la betterave sucrière



FIGURE 7.1: Bassin de stockages de la vinasse, Situé à Sidi Allal Tazi, l'usine de transformation de la mélasse pour la production de l'alcool (Agence du Bassin Hydraulique de Sébou)

de réalisation des essais qui présentent une différence assez marquée d'un produit à l'autre.

Parmi les autres industries agroalimentaires connues par le fait de générer des volumes importants d'effluents à forte charge organique ; on trouve l'industrie oléicole qui produit principalement l'huile d'olive vierge et l'huile de grignons et qui engendre deux résidus, l'un liquide, les *marges* et l'autre solide, les grignons.

Les *marges* sont des eaux de végétation qui sont générées lors de l'extraction de l'huile d'olive vierge. Ce sont des effluents riches en matière organique (composés phénoliques, lipides, sucres, protéines...) et en sels minéraux (potassium, sodium, magnésium...) [98]. Ces marges sont souvent épandues de manière incontrôlée sur les sols agricoles ou stockées dans les cuvettes, exposant ainsi les systèmes eau-sol-plante à une pollution inéluctable.

Il est important de signaler à ce propos que l'activité oléicole au Maroc, avec sa double vocation économique et sociale, occupe une place stratégique dans le tissu économique national et dont l'essor ne cesse d'augmenter. Ainsi, la filière oléicole participe à hauteur de 5% au PIB agricole et de 15% aux exportations agroalimentaires [99]. Devant cette demande croissante des huiles d'olives, surtout à l'échelle internationale qui s'est bien précisée ces dernières décennies, on doit donc s'attendre impérativement à une augmentation accrue de la production des marges. Sachant qu'en moyenne 100 kg d'olives traitées engendrent 100 litres de marges [100].

De ce fait, ces eaux fortement polluées et peu dégradables à cause des substances phytotoxiques et antimicrobiennes (phénols, acides gras volatiles, pesticides, etc.) qu'elles contiennent vont causer de sérieux dégâts à l'environnement quand elles sont directement rejetées dans la nature [101, 102]. Ces considérations ont conduit les chercheurs à essayer de valoriser les



FIGURE 7.2: Bassin de stockage des margines, région de Fés (Agence du Bassin Hydraulique de Sébou)

marges pour limiter leur nature polluante. Cependant, les procédés développés restent très limités et leurs coûts économiques sont très élevés. Par conséquent les bassins d'évaporation, par leur simplicité d'utilisation, restent la solution la plus utilisée malgré les effets néfastes sur l'environnement (voir Fig. 7.2).

Convaincu par le fait que la protection de nos ressources naturelles contre un abus excessif commence évidemment par un recyclage efficace et économique, on a jugé pertinent d'étudier la possibilité d'utiliser les marges en tant que réducteur organique dans la réaction de lixiviation de la pyrolusite. La réaction d'oxydoréduction qui gouverne principalement l'étape de lixiviation possède un double effet ; d'une part extraire le manganèse en mettant en oeuvre le pouvoir oxydant de MnO_2 et d'autre part atténuer autant que possible voire éliminer l'effet polluant des marges par oxydation de la charge organique.

Dans ce chapitre, on évoque l'efficacité du processus de lixiviation des résidus miniers de manganèse par les marges. Pour ce faire, il est donc nécessaire d'étudier l'effet des facteurs physiques et chimiques qui conditionnent ce processus. Cette étude concerne tout d'abord l'aspect cinétique de la réaction de dissolution de la pyrolusite ainsi qu'une analyse statistique qui porte sur la détermination des conditions optimales qui correspondent au meilleur taux d'extraction du manganèse. L'étude aborde également dans un second lieu les étapes nécessaires au traitement de la solution de lixiviation en vue d'une purification ainsi que les différentes phases permettant la récupération du manganèse.

7.2 Généralités sur les Margines

7.2.1 Composition chimique des margines

Les margines présentent une couleur rose-brun intense ou noire, avec une forte odeur d'olive, un aspect trouble et un pH de 4 à 6 avec un fort pouvoir tampon. Leur composition a été bien étudiée et comporte approximativement 90% d'eau, 7 à 15% de matières organiques et 1 à 2% de substances minérales [103]. La composition organique varie en fonction du stade de maturation des olives, du processus d'extraction, des conditions climatiques et de la variété de l'olivier. Le système de presse traditionnelle produit un volume de marge de l'ordre de 0,4 à 0,5 m³/t d'olives traitées [104] qui peut aller jusqu'à 2 m³/t avec le système continu. La DCO et la DBO₅ peuvent respectivement dépasser les 100 et 200 g/L [105].

7.2.1.1 La fraction organique

La fraction organique des margines a une composition très complexe et hétérogène. Différents composés de nature et de concentration très différentes sont présents. On peut citer les polysaccharides (13 – 53%), les protéines (8 – 16%), les composés phénoliques (2 – 15%), les lipides (1 – 14%), les polyalcools (3 – 10%) et les acides organiques (3 – 10%) [106, 107, 108, 109, 110].

Les glucides et les composés azotés : Les composés lignocellulosiques et les pectines jouent un rôle important dans la texture des olives; ils représentent respectivement environ 3% et 0,6% du poids de la pulpe fraîche. Outre, la cellulose et la pectine issues de la pulpe d'olives [111], plusieurs autres sucres simples sont présents : raffinose, mannose, saccharose, glucose, arabinose et xylose [112].

La fraction azotée est principalement représentée par des protéines. Tous les acides aminés ont été identifiés. Les plus abondants sont les acides aspartique et glutamique, la proline et la glycine [112].

Les acides organiques : Les mêmes auteurs ont noté que les principaux acides organiques rencontrés dans les margines sont les acides fumarique, glycérique, lactique, malique et malonique avec une concentration en matière grasse qui peut atteindre 10,78 g/L [103, 112].

Les composés phénoliques : Les composés phénoliques sont très divers et leur structure est très variable. Ils sont en quantité assez appréciable (5,5 à 12 g/L de margines) dans les margines. Ils proviennent de l'hydrolyse enzymatique des glucides et des esters de la pulpe d'olive au cours du processus d'extraction. Leur solubilisation dans l'huile est cependant bien inférieure à celle dans les eaux de végétation, ce qui explique leur concentration élevée dans les margines [113, 114]. Plus de 50 composés

phénoliques et plusieurs alcools phénoliques ont été identifiés. Il s'agit de *monomères aromatiques* et de *composés phénoliques à haut poids moléculaire (tanins)*.

7.2.1.2 La fraction minérale

Les margines contiennent des quantités significatives de sels minéraux dont la teneur varie en fonction de la variété des olives et leur maturité, du climat, des conditions du sol et de la méthode d'extraction adopté, à ce titre la teneur en sels dissous varie de 4 à 42 g/L pour les margines issues de l'extraction par pression et 0,4 à 12,5 g/L pour celles de centrifugation. Selon FIESTAS ROS DE URSINOS (1982) [115], les éléments les plus représentatifs sont 3 – 9 kg de potassium, 0,3 – 0,9 kg de phosphore et 0,1 – 0,3 kg de magnésium par mètre cube.

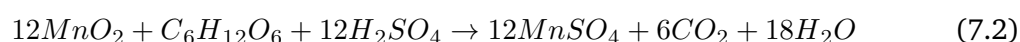
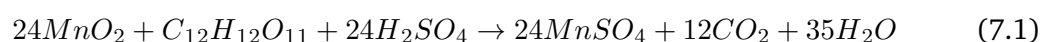
7.3 Analyse Cinétique de Lixiviation

7.3.1 Échantillonnage des margines

Les échantillons de margines ont été prélevés au niveau d'une unité industrielle (*système à 3 phases*), située dans la région de Meknès (*Commune Oued Jdida*), en pleine campagne oléicole 2013 – 2014 et 2014 – 2015. Les échantillons étaient prélevés à partir du bassin de stockage des margines, transportés dans des bidons de 5 litres et stockés à 4°C ; l'analyse a été réalisée dès réception au laboratoire (voir tableau 7.1).

7.3.2 Réaction de lixiviation

Le mécanisme de réduction et de dissolution de la pyrolusite par les margines en milieu acide sulfurique n'est pas tout à fait connu et reste encore flou. Cependant, les réactions chimiques qui se produisent pendant la dissolution du dioxyde de manganèse en présence de saccharose ou de glucose [116] peuvent être décrites par les réactions suivantes :



Ces résultats montrent qu'aucun produit insoluble ne se forme pendant la réaction de lixiviation. Ce qui laisse suggérer par conséquent, un schéma général de la réaction qui se produit entre la pyrolusite et la charge organique complexe des margines en milieu acide sulfurique :

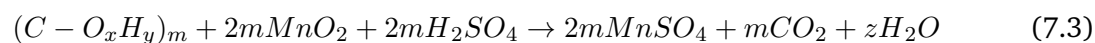


TABLE 7.1: Caractéristiques physico-chimiques des margines utilisées

Paramètres	Teneurs
pH	4.78
Conductivité (mS/cm)	18,7
TDS (g/L)	11,1
DCO (g/L)	91,5
CPT (équiv. g d'acide gallique/L)	6,9

TDS : Total sel dissous ; CPT : Composés phénoliques totaux

L'analyse cinétique menée sur la lixiviation des résidus miniers de manganèse par les margines, a été établie de manière à étudier l'effet des différents variables du système sur la réaction de dissolution de MnO_2 . Les particules des résidus miniers étant mises en suspension fluidisée dans le réacteur (Fig. 5.1) grâce à une agitation suffisante du milieu, le suivi de la cinétique de dissolution a pu être réalisé par l'analyse de Mn^{2+} de la phase aqueuse, la cinétique de la réaction a été suivie à des intervalles de temps bien déterminés.

7.3.3 Effet des facteurs de lixiviation

7.3.3.1 Effet de l'agitation

L'agitation est un facteur important pour la dissolution du manganèse. À ce propos, plusieurs facteurs entrent en considération dans l'agitation. Premièrement, les particules dans le réacteur doivent être maintenues en suspension pour éviter la sédimentation et une perte de volume de réaction. Deuxièmement, l'homogénéisation des réactifs dans la solution et la dispersion des produits de la réaction doivent être les plus efficaces possible pour avoir un rendement maximal du manganèse en solution. Finalement, le choix des conditions d'agitation doit favoriser un maximum d'échanges par diffusion entre l'agent de lixiviation et la surface des particules.

De façon générale, la vitesse de dissolution augmente avec la vitesse d'agitation ce qui confirme que la composante de diffusion est importante pour la mise en solution du manganèse. Dans le cadre de ce chapitre, l'agitation n'est pas une variable étudiée explicitement. Les conditions d'agitation seront ajustées de manière à ne pas observer de sédimentation. À cet effet nous allons retenir les résultats obtenus dans le chapitre 6 pour lesquels un plafond est observé à une vitesse d'agitation de 750 rotations par minute (rpm).

7.3.3.2 Effet de du rapport Solide/Liquide

L'influence de la concentration en solide de la pulpe exprimée en rapport Solide/Liquide (S/L) sur la dissolution du manganèse contenu dans les résidus miniers, a été étudiée dans les conditions opératoires suivantes :

— Température : $60^{\circ}C$;

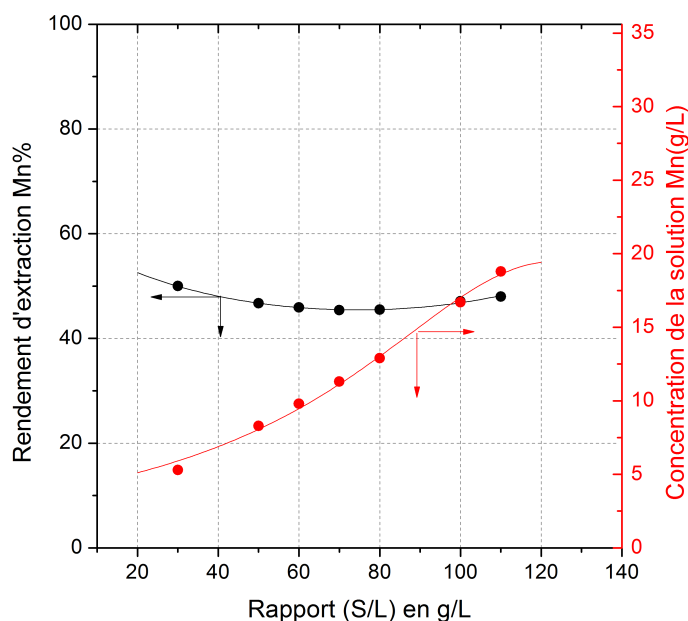


FIGURE 7.3: Effet du rapport solide/liquide sous les conditions suivantes : 60°C ; $[\text{H}_2\text{SO}_4]=3 \text{ mol/L}$; $\text{DCO}=20 \text{ g/L}$; $< 630 \mu\text{m}$

- Concentration en acide : $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 3 \text{ mol/L}$;
- teneur en matières organiques : $\text{DCO} = 20 \text{ g/L}$;
- Granulométrie : $< 630 \mu\text{m}$

Les résultats obtenus présentés à la figure 7.3, montrent qu'une variation du rapport Solide/Liquide, dans l'intervalle considéré, présente un effet notable sur la dissolution du manganèse. L'augmentation du rapport S/L a tendance à favoriser le passage davantage de manganèse en solution. Ainsi les concentrations passent de 5 g/L environ pour $S/L = 30$ à 19 g/L à partir du rapport solide/liquide de 110 g/L .

7.3.3.3 Effet de la concentration en H_2SO_4

La réaction de dissolution de la pyrolusite, comme celle de très nombreux oxydes métalliques, nécessite de toute évidence la participation d'ions hydrogène H^+ au processus réactionnel. La nécessité de ces ions en solution ne se justifie pas uniquement d'un point de vue formel, à travers le bilan élémentaire de l'équation de réaction, mais également d'un point de vue mécanistique et cinétique car la présence de sites protonés en surface de l'oxyde, résultant d'équilibres hétérogènes d'échange surface/solution, permet d'initier des réaction hétérogènes en ces mêmes points [117, 118, 119, 120].

L'influence de l'acidité de la solution sulfurique sur la dissolution du manganèse a été étudiée dans les conditions opératoires suivantes :

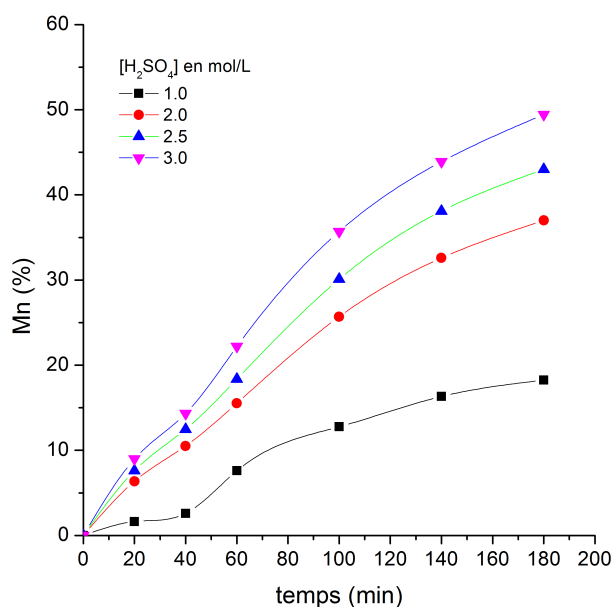


FIGURE 7.4: Effet de la concentration de H_2SO_4 sous les conditions suivantes : $45^\circ C$; rapport $S/L=50$ g/L; $DCO=20$ g/L; $< 630 \mu m$

- Température : $45^\circ C$;
- Rapport Solide/Liquide, $S/L = 50$ g/L ;
- Teneur en matières organiques : $DCO = 20$ g/L ;
- Granulométrie : $< 630 \mu m$
- Concentration de H_2SO_4 : variable de 1 à 3 mol/L .

Les résultats obtenus au niveau de la figure 7.4 montrent que, la variation de la concentration de l'acide entre 1 et 3 mol/L affecte fortement les taux de dissolution du manganèse. On a le taux d'extraction qui atteint la valeur de 50% à la concentration de 3 mol/L de H_2SO_4 .

7.3.3.4 Effet de la DCO

La figure 7.5 présente les différentes courbes expérimentales obtenues en modifiant la DCO initiale des solutions des margines introduites dans le système. Les différentes concentrations en DCO utilisées dans cet essai, ont été obtenues par dilution de la solution brute des margines. Le domaine des concentrations étudiées s'étend de 10 à 25 g/L . Les autres paramètres ont été fixés à :

- Température : $45^\circ C$;
- Concentration en acide $[H_2SO_4] = 2$ mol/L
- Rapport Solide/Liquide, $S/L = 50$ g/L ;
- Granulométrie : $< 630 \mu m$

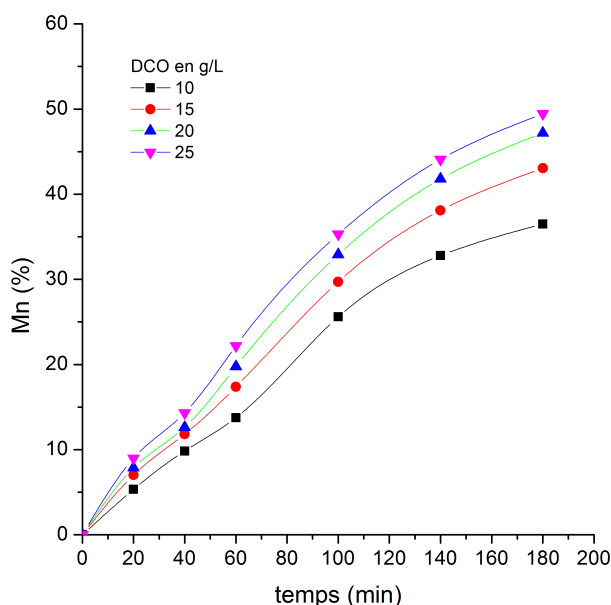


FIGURE 7.5: Effet de la DCO sous les conditions suivantes : 45°C ; rapport = 50 g/L ; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2\text{ mol/L}$; $< 630\text{ }\mu\text{m}$

Les résultats de cette série d'essais, figure 7.5, permettent de déduire qu'une variation de la DCO initiale de la solution des margines a un effet notable sur la dissolution de manganèse. Pour l'essai conduit avec une faible valeur en DCO, correspondant à une quantité sous-stoechiométrique en agent réducteur, le taux maximal de dissolution est évidemment faible, ce qui peut parfaitement s'observer dans le cas de la courbe à la $\text{DCO} = 10\text{ g/L}$ et dont les asymptotes ne dépassent pas 40%.

L'influence de la valeur de la DCO des solutions des margines sur la cinétique globale de dissolution de MnO_2 a été donc démontré. Par ailleurs, l'observation des courbes relatives à l'essai (Fig. 7.5) nous révèle une allure presque similaire de l'évolution du rendement d'extraction au cours du temps et cela quel que soit la DCO initiale considéré. Cette allure des courbes de forme sigmoïde révèle en quelque sorte l'existence d'un mécanisme assez complexe qui gouverne le processus de dissolution du manganèse par les margines.

7.3.3.5 Effet de la granulométrie

La granulométrie est un paramètre important qui influence la cinétique des réactions hétérogènes par l'augmentation ou la diminution de la surface exposée à la réaction (interface solide-liquide). En hydrométallurgie, les particules de dimension fine favorisent un bon contact phase minérale et agent de lixiviation ce qui conduit à des taux élevés de dissolution des métaux. Toutefois, cette granulométrie ne peut pas être réduite par broyage de manière

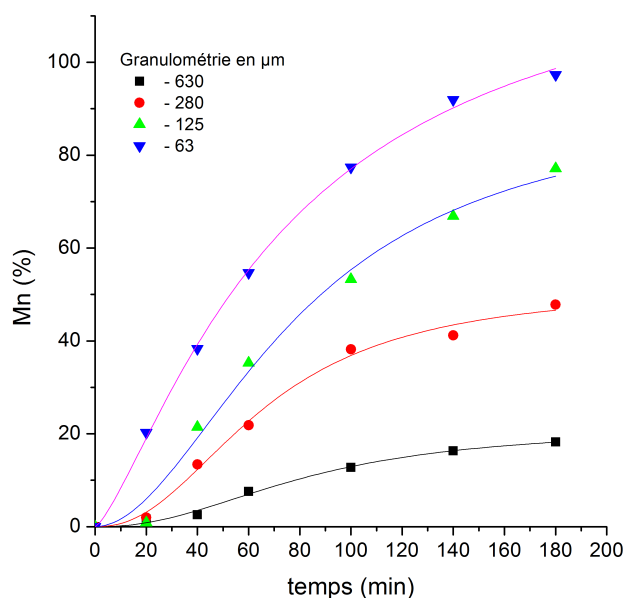


FIGURE 7.6: Effet de la granulométrie sous les conditions suivantes : 45°C ; rapport $S/L=20\text{ g/L}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4]=2\text{ mol/L}$; $\text{DCO}=20\text{ g/L}$

indéfinie. Cette opération ne peut être bénéfique que jusqu'à un certain seuil, au-delà duquel on a apparition d'autres propriétés de surface qui risquent d'entraver le processus de dissolution.

L'influence de la granulométrie a été étudiée en travaillant sous les conditions suivantes :

- Température : 45°C ;
- Concentration en acide : $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2\text{ mol/L}$
- Teneur en matières organiques : $\text{DCO} = 20\text{ g/L}$;
- Rapport Solide/Liquide, $S/L = 20\text{ g/L}$;

La figure 7.6 présente les résultats obtenus, qui montrent que, de manière générale, une granulométrie réduite permet de dissoudre de façon meilleure le manganèse. Nous pouvons donc dire que la granulométrie a un effet considérable sur le rendement d'extraction.

7.3.3.6 Effet de la température

Les essais ont été effectués à des températures variant entre 30°C et 60°C , sous les conditions suivantes :

- Concentration en acide : $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2\text{ mol/L}$
- Teneur en matières organiques : $\text{DCO} = 20\text{ g/L}$;
- Rapport Solide/Liquide, $S/L = 50\text{ g/L}$;
- Granulométrie : $< 630\text{ }\mu\text{m}$

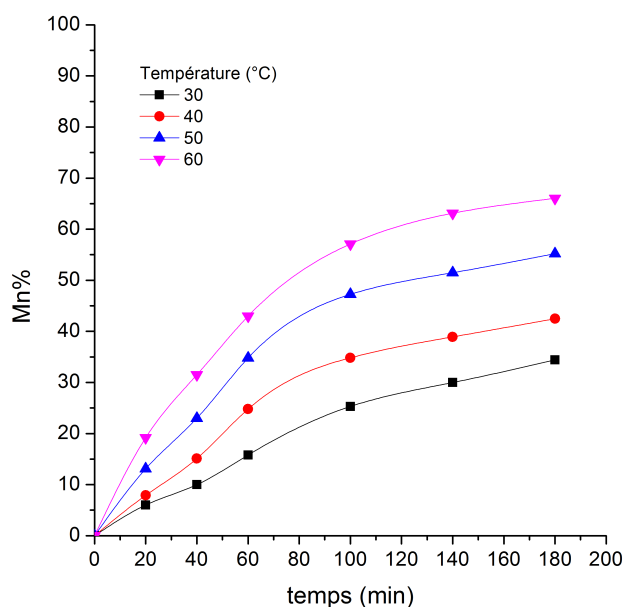


FIGURE 7.7: Effet de la température sous les conditions suivantes : rapport $S/L=50$ g/L; $[H_2SO_4]=2$ mol/L; $DCO=20$ g/L; $-630 \mu m$

Les résultats obtenus sont présentés figure 7.7. On en déduit que l'augmentation de la température améliore la mise en solution du manganèse. Ainsi la vitesse initiale de mise en solution du manganèse est d'avantage favorisée par une température élevée. L'énergie d'activation étant plus importante pour une réaction chimique que pour une diffusion, cette dernière sera comparativement moins accélérée par une augmentation de la température.

On trouve donc dans l'influence de la température, une confirmation que les premiers stades de mise en solution du manganèse par les margines serait plutôt contrôlée par la réaction chimique. Ainsi, pour une température de $60^\circ C$, le taux de dissolution du manganèse passent de 35 à 66%.

7.3.4 Discussion des résultats

7.3.4.1 Mécanisme réactionnel et modèle cinétique

L'étude du mécanisme d'une réaction chimique débute le plus souvent par la recherche d'une équation cinétique permettant de quantifier l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur la vitesse du processus réactionnel. Cette étude, en plus permet d'avoir des indications sur le mécanisme de la réaction en explicitant l'influence des paramètres. Par exemple, l'étude de l'influence de la température conduit très rapidement et avec une bonne précision à la courbe donnant l'énergie d'activation en fonction du degré d'avancement; or on sait que la valeur de l'énergie d'activation est une caractéristique d'un mécanisme de réaction.

Pour notre cas d'étude, étant donné qu'il s'agit d'une réaction hétérogène qui comporte plusieurs phases non miscibles (*solide, liquide et même gaz*), le modèle à coeur rétrécissant (SCM) reste en générale le modèle le plus approprié pour décrire convenablement le processus de lixiviation. La pertinence de ce modèle et de son application lorsqu'il s'agit d'un processus de lixiviation a été largement discuté au niveau de la littérature et abordée suffisamment au niveau de la partie bibliographie (partie I).

Cependant, on va se permettre de revenir partiellement vers certains aspects caractéristiques de ce modèle dans ce chapitre, en vue de rappeler que ce modèle initialement développé par YAGI *et* KUNI (1955) [121], concerne un système constitué par une particule sphérique de rayon initial r_0 qui est mise en contact avec un fluide. La réaction se produit au niveau de la surface de contact et à mesure qu'elle progresse entre A , le réactif dissous et B , le solide constituant les particules initiales, le front de réaction avance vers l'intérieur du grain en laissant une couche des produits solides inertes (*les cendres*). Cinq étapes sont considérées successives pendant la conversion du solide :

1. Diffusion du fluide réactif à travers de la couche de film fluide autour de la particule solide ;
2. Pénétration et diffusion du fluide réactif à travers la couche de cendres à la surface du coeur non réagi de la particule ;
3. Réaction entre le fluide A et le coeur résiduel du solide B à sa surface ;
4. Diffusion des produits à travers la couche de cendres jusqu'à la surface extérieure ;
5. Diffusion des produits à travers de la couche de film vers l'extérieure.

Les étapes 4 et 5 n'ont de contribution directement à la résistance de la réaction que pour un système essentiellement solide-gaz. À cet effet, les équations cinétiques pour les réactions étudiées pendant ce travail vont concerner uniquement les contrôles cinétiques par les étapes 1 à 3.

7.3.4.2 Allure des courbes cinétiques

Au cours des essais qu'on a mené sur l'effet des différents facteurs sur la cinétique de dissolution du manganèse par les margines, on a mis en évidence, comme le montre les différentes figures ; des courbes intégrales cinétiques en forme sigmoïde. En cinétique chimique, la courbe intégrale qui représentent les variations du degré d'avancement d'une réaction possédant une allure sigmoïde est interprétée comme étant constituée par une succession d'arcs de courbes correspondant à des mécanismes élémentaires différents dont il est souvent délicat de détecter avec précision les limites [122].

Selon ces propos, on peut donc interpréter l'allure des courbes cinétiques obtenues (Figs. 7.4 ; 7.5 ; 7.6 ; 7.7), par le fait que le processus de dissolution du manganèse par les margines est constitué par plusieurs étapes dont on peut déceler essentiellement deux :

TABLE 7.2: Point de rupture de la pente des courbes cinétiques

Courbe cinétique (Effet de l'acide)	1 mol/L	2 mol/L	2,5 mol/L	3 mol/L
Point d'inflexion	60 min	62 min	60,4 min	57,9 min

- Une étape d'initiation suivie d'une réaction de germination, cette phase relativement rapide s'étend jusqu'à un point de changement de pente qui correspond à un ralentissement plus ou moins brusque sur la courbe.
- Une seconde étape de réaction plus lente contrôlée par la diffusion, donc sous régime cinétique diffusionnel. Cette étape se prolonge depuis le point de rupture de la pente jusqu'à la fin de la réaction.

On assiste donc par ce fait à un changement de régimes au cours d'une même réaction. Le point relatif à ce changement de régime correspond au un point d'inflexion de la courbe cinétique intégrale.

7.3.4.3 Point de changement du régime cinétique

La localisation de ce point particulier par une observation directe est certainement peu précise. C'est pour cela qu'on a fait appel à l'emploi de techniques analytiques permettant le calcul de la dérivée seconde de la fonction $\alpha = f(t)$. Cette fonction représente la variation du degré d'avancement (α) de la réaction de dissolution en fonction du temps (courbe cinétique intégrale). Les points d'inflexion recherchés dans ce cas apparaissent comme étant des points pour lesquels la dérivée seconde s'annule et change de signe. Ce qui correspond géométriquement à un changement de concavité (voir Figs. 7.4; 7.5; 7.6; 7.7).

L'application de ce mode calcul aux courbes cinétiques obtenues, particulièrement à ceux qui correspondent à l'étude de l'effet de l'acide, montre clairement par cette analyse qu'on a effectivement un changement de régime cinétique au cours de la réaction et que ce changement se traduit par une rupture de pente de la courbe cinétique (voir Figs. 7.8; 7.9; 7.10; 7.11).

D'après ces résultats cette transition a eu lieu après 60 min environ de la réaction (voir Tableau 7.2).

On peut conclure à ce propos, que la réaction de dissolution du manganèse par un agent réducteur comme les margines, est gouvernée par deux régimes cinétiques distincts : le premier correspond à la réaction et concerne les étapes d'initiation et de germination pendant les premières 60 min de la réaction. Alors que le deuxième régime ne commence à prendre de l'ampleur qu'après un certain temps de la réaction. Il devient de plus en plus prépondérant et contrôle ainsi la cinétique de dissolution par la diffusion.

Le résultat concernant le changement du régime cinétique a été observé une fois de plus en utilisant le modèle cinétique correspondant à chaque étape de la réaction chimique. Ces résultats obtenus et illustrés par les figures (Figs. 7.12; 7.13; 7.14; 7.15) révèlent une assez

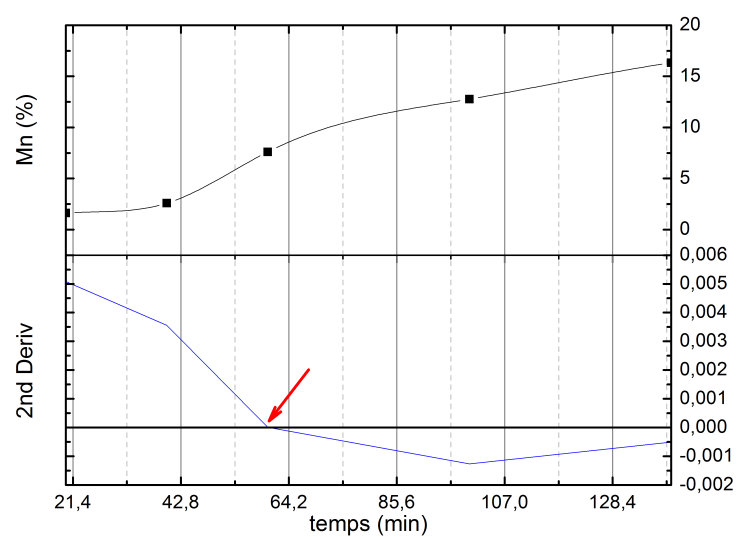


FIGURE 7.8: Variation de la pente de la courbe cinétique (effet de l'acide à 1 mol/L)

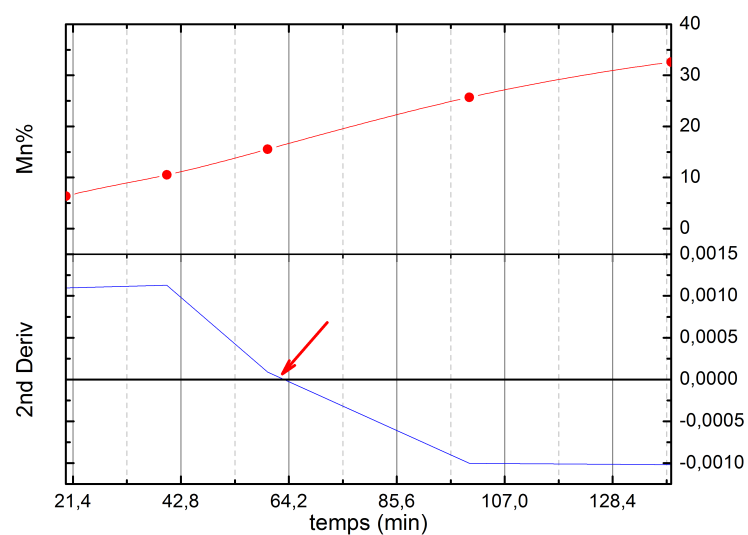


FIGURE 7.9: Variation de la pente de la courbe cinétique (effet de l'acide à 2 mol/L)

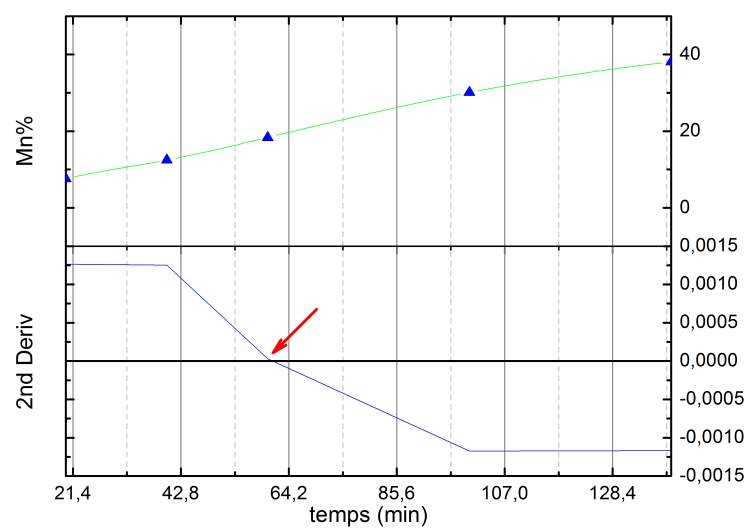


FIGURE 7.10: Variation de la pente de la courbe cinétique (effet de l'acide à 2.5 mol/L)

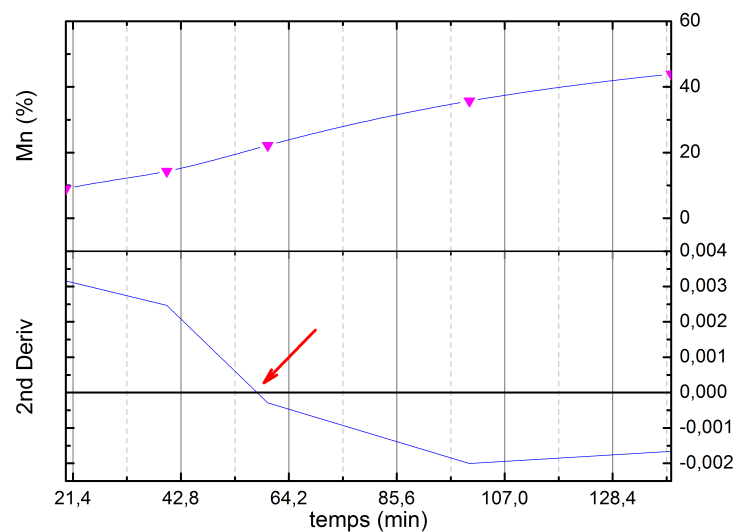


FIGURE 7.11: Variation de la pente de la courbe cinétique (effet de l'acide à 3 mol/L)

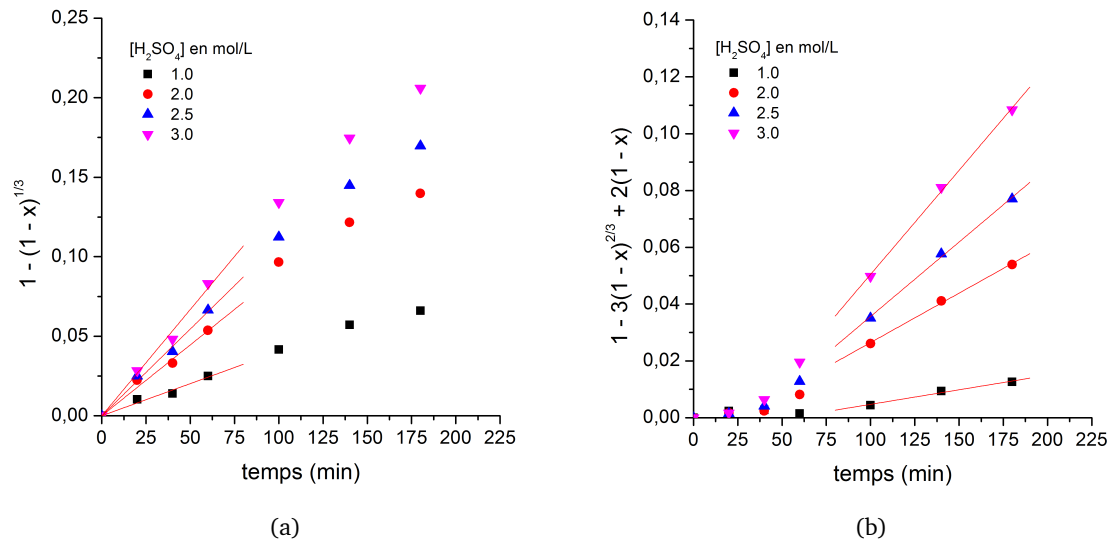


FIGURE 7.12: Effet de la concentration de H_2SO_4 : (a) Cinétique sous contrôle de la réaction, (b) Cinétique sous contrôle de la diffusion

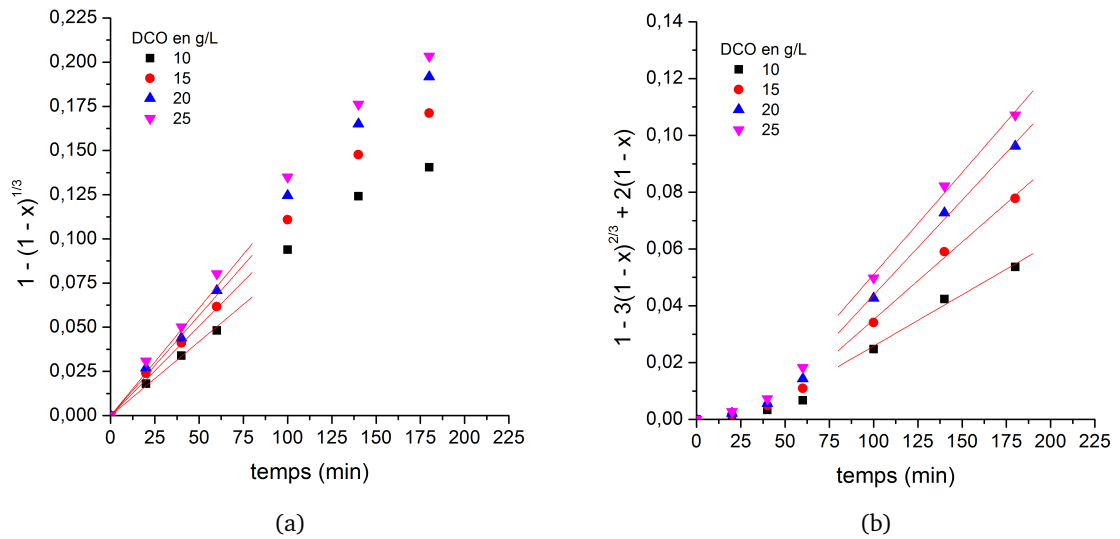


FIGURE 7.13: Effet de la DCO : (a) Cinétique sous contrôle de la réaction, (b) Cinétique sous contrôle de la diffusion

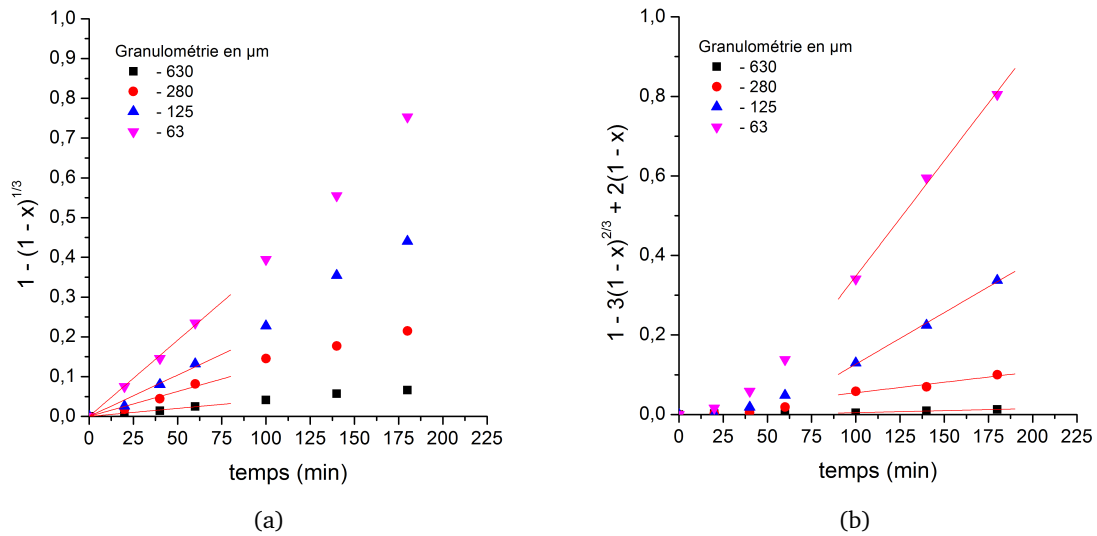


FIGURE 7.14: Effet de la granulométrie : (a) Cinétique sous contrôle de la réaction, (b) Cinétique sous contrôle de la diffusion

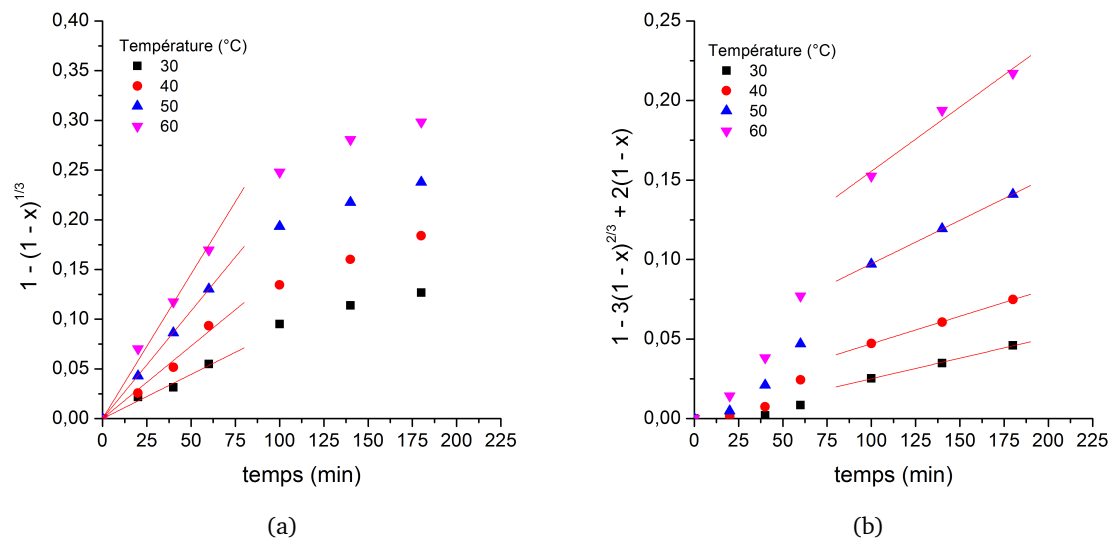


FIGURE 7.15: Effet de la température : (a) Cinétique sous contrôle de la réaction, (b) Cinétique sous contrôle de la diffusion

bonne concordance avec nos présuppositions. Par ailleurs, la forte corrélation qu'on peut remarquer entre les données cinétiques et les modèles respectifs, laisse entendre que ces modèles peuvent décrire convenablement le processus de dissolution du manganèse.

7.3.5 Modèle à contrôle mixte

Comme nous l'avons évoqué au début de la section 7.3.4, la modélisation cinétique d'une transformation mettant en jeu un système solide-liquide doit expliquer l'évolution de la vitesse d'une réaction en fonction du temps et des paramètres physico-chimiques, en vue d'avoir des indications sur le mécanisme de la réaction en explicitant l'influence de ces paramètres.

Le modèle prendra alors en compte à la fois les variations de l'état d'avancement du système réactionnel et les étapes élémentaires mises en jeu au cours de la transformation. Les expressions des modèles cinétiques dans le cas de figure précédent, ont été établies en supposant qu'une seule des étapes du processus est susceptible d'exercer un contrôle cinétique. En tenant compte de l'évolution dynamique du processus de dissolution, on est forcé de constater que cette hypothèse est trop restrictive et ne peut pas décrire convenablement le mécanisme dans sa globalité.

Afin de considérer l'action simultanée des deux résistances aux transferts de matières au sein de la particule et de son environnement direct, il convient de reformuler les relations suivante en une relation résultante :

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_r \cdot t$$

avec k_r ; constante cinétique apparente relative au régime de réaction surfacique dont l'expression a été développée au chapitre 3 de la première partie.

et

$$1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha) = k_d \cdot t$$

où k_d représente la constante cinétique relative au régime de diffusion, comme elle a été expliquée au niveau du chapitre 3 de la première partie.

Combiner ces deux relations permet d'aboutir à une relation où les concentrations intermédiaires entre la solution et l'équilibre sont éliminées (état quasi-stationnaire) et où apparaît l'association sérielle des résistances aux transferts de matière au cours du processus.

On peut donc calculer la vitesse résultante, dans le cas du contrôle mixte en s'appuyant sur l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire. Cette hypothèse, bien vérifiée dans le cas des réactions solide-gaz [123, 124], traduit le fait que les processus de transport de matières sont bien plus rapides que l'évolution du solide et revient à négliger toute accumulation dans la phase gazeuse, ce qui a permis d'aboutir à un modèle qui tient compte du basculement d'un régime chimique à un régime diffusionnel.

Ce concept, bien que fondé sur une expression approchée appliqué au début pour une transformation d'un solide en milieu gazeux, se révèle applicable également avec réussite dans le cas d'un processus de dissolution (système solide-liquide). Des chercheurs comme BOBECK et al (1985) et SAHU et al. (2006) [125, 126], l'ont appliqué pour étudier la cinétique de lixiviation de la sphalérite dans différents milieux oxydants.

Dans le cas alors d'un régime mixte, composé par un processus réactionnel de surface et de diffusion dans la couche de produit ; on peut donc écrire que la densité de flux transportée par diffusion est égale à la vitesse surfacique et on en déduit par conséquent l'expression de la vitesse par la loi :

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} + B[1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha)] = k_m \cdot t \quad (7.4)$$

qui traduit l'intervention de deux résistances au transfert de matière placées en série.
avec

$$B = \frac{k_r}{k_d} = \frac{k_0 \times r_0}{6D_e}$$

et k_m constante cinétique apparente du modèle à contrôle mixte.

La détermination de la valeur de B a été réalisée par la méthode graphique en mettant en relation l'expression du modèle $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ en fonction de $1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha)$, en faisant appel aux données cinétiques précédemment obtenues.

La figure 7.16 montre clairement l'existence d'une relation étroite entre les deux modèles, exprimée par un arrangement particulier des points. Par ailleurs, l'expression de ces mêmes résultats dans un diagramme à échelle logarithmique, permet de linéariser convenablement cette distribution comme le montre la figure 7.17.

Le calcul de la pente qui correspond à la droite de la régression linéaire (voir figure 7.17), conduit directement à l'estimation de la valeur de B .

Les calculs montrent que B vaut : 0,551

La représentation graphique des données cinétiques reprises par le nouveau modèle montrent un ajustement bien marqué tout au long du temps de la réaction qui a duré 3 heures. Ce qui laisse penser que le modèle cinétique mixte qu'on a proposé, convient assez bien pour décrire le mécanisme qui gouverne la réaction de dissolution de MnO_2 par les margines.

Le Tableau 7.3 présente les valeurs des constantes de vitesse apparente relatives aux différents modèles en fonction de la variation des différents facteurs ainsi que les coefficients de corrélations (R^2) correspondants.

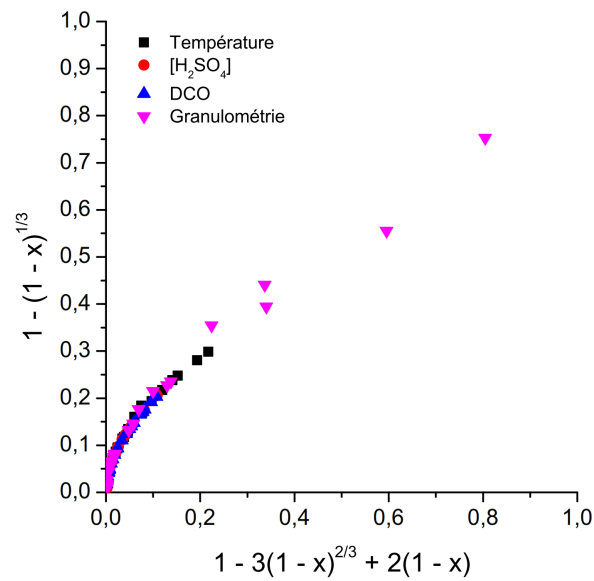


FIGURE 7.16: Relation entre le modèle cinétique chimique et celui de diffusion dans la réaction de dissolution de MnO_2 par les margines

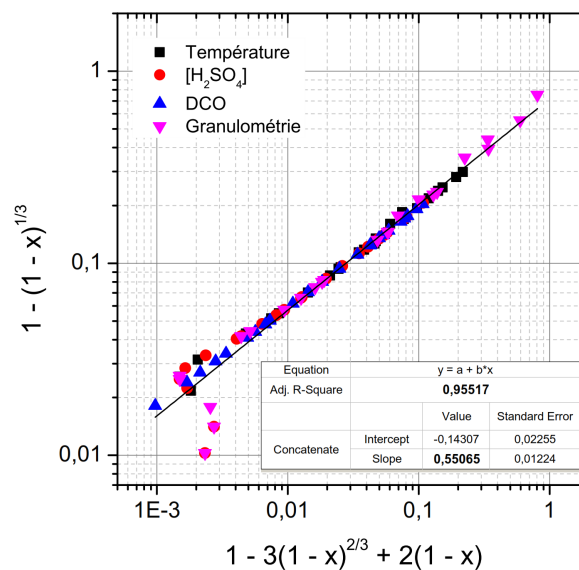


FIGURE 7.17: Linéarisation des données cinétiques dans un diagramme à échelle logarithmique en vue de déterminer la constante B

7.3.5.1 Estimation de l'ordre partiel des facteurs

Comme convenu dans la plupart de ce genre de travaux, la méthode suivie pour l'évaluation de l'ordre partiel des facteurs, est la méthode graphique qui consiste à linéariser l'expression des constantes cinétiques apparentes en introduisant la fonction logarithme.

Selon donc cette méthodologie, l'ordre partiel de la cinétique de la réaction par rapport à la concentration de l'acide et la teneur en DCO des margines est respectivement 1,17 et 0,48 .

La relation entre la constante de vitesse apparente k_m et l'inverse de la maille initiale de la particule (r_0) , révèle l'existence d'une relation linéaire fortement élevée avec un coefficient de corrélation de 0,97. Ceci confirme que la cinétique de la réaction reste gouvernée tout au long du processus de dissolution par le régime chimique.

À partir de la relation d'Arrhenius on a estimé la valeur de l'énergie d'activation apparente E_a . Cette valeur d'après les calculs vaut : $(30,7 \pm 1,6) \text{ kJ/mol}$.

L'expression de la constante k_m suivant la valeur des paramètres cinétiques déterminés devient alors :

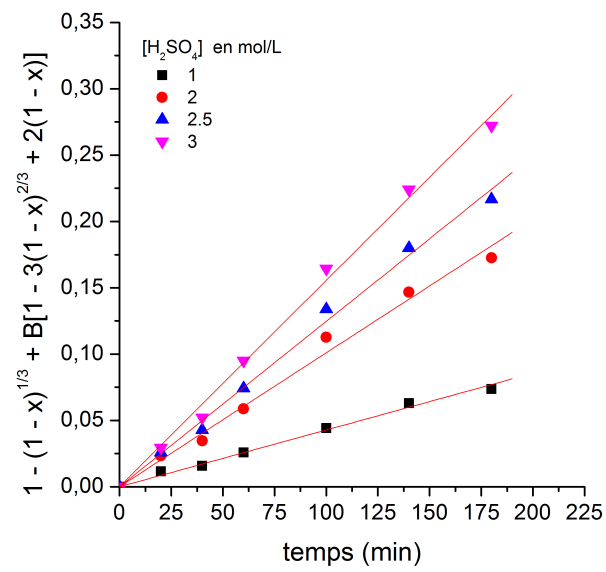
$$k_m = \frac{0,0035}{r_0^{1,16}} [H_2SO_4]^{1,17} DCO^{0,48} \cdot \exp\left(-\frac{30701}{RT}\right)$$

d'où l'expression :

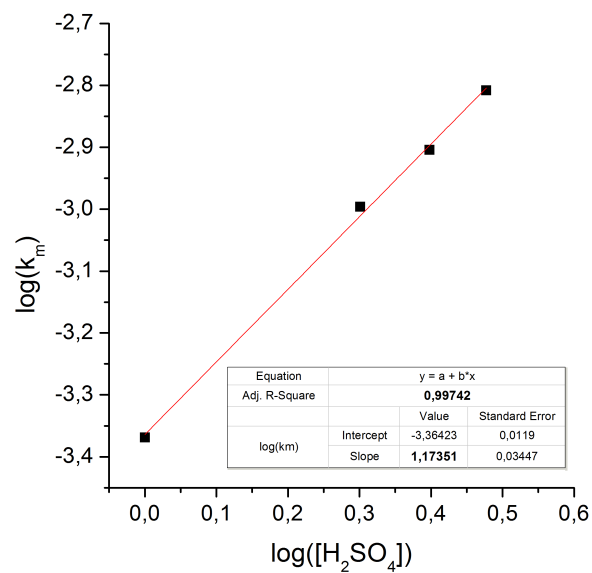
$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} + 0,55[1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha)] = \frac{0,0035}{r_0^{1,16}} [H_2SO_4]^{1,17} DCO^{0,48} \cdot \exp\left(-\frac{30701}{RT}\right) \cdot t \quad (7.5)$$

TABLE 7.3: Coefficients de corrélation et constantes cinétiques des différents modèles

Conditions de l'essai	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$		$1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha)$		$1 - (1 - \alpha)^{1/3} + B[1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha)]$	
Temps de lixiviation (min.)	0 – 60		60 – 180		0 – 180	
	$k_r(\text{min}^{-1})$	R^2_{adj}	$k_d(\text{min}^{-1})$	R^2_{adj}	$k_m(\text{min}^{-1})$	R^2_{adj}
Effet de l'acide	4, 05 10 ⁻⁴	0,9921	1, 02 10 ⁻⁴	0,9896	4, 28 10 ⁻⁴	0,9968
	8, 92 10 ⁻⁴		3, 48 10 ⁻⁴		0,0010	
	0,0011		5, 25 10 ⁻⁴		0,0125	
	0,0013		7, 33 10 ⁻⁴		0,0156	
Temps de lixiviation (min.)	0 – 70		70 – 180		0 – 180	
	$k_r(\text{min}^{-1})$	R^2_{adj}	$k_d(\text{min}^{-1})$	R^2_{adj}	$k_m(\text{min}^{-1})$	R^2_{adj}
Effet de la DCO	8, 38 10 ⁻⁴	0,9945	3, 61 10 ⁻⁴	0,9836	0,0010	0,9967
	0,0010		5, 46 10 ⁻⁴		0,0013	
	0,0011		6, 69 10 ⁻⁴		0,0014	
	0,0012		7, 17 10 ⁻⁴		0,0016	
Temps de lixiviation (min.)	0 – 110		110 – 180		0 – 180	
	$k_r(\text{min}^{-1})$	R^2_{adj}	$k_d(\text{min}^{-1})$	R^2_{adj}	$k_m(\text{min}^{-1})$	R^2_{adj}
Effet de la granulométrie	4, 04 10 ⁻⁴	0,9871	1, 02 10 ⁻⁴	0,9564	4, 28 10 ⁻⁴	0,9945
	0,0013		5, 26 10 ⁻⁴		0,0016	
	0,0021		0,00259		0,0034	
	0,0038		0,00581		0,0064	
Temps de lixiviation (min.)	0 – 30		30 – 180		0 – 180	
	$k_r(\text{min}^{-1})$	R^2_{adj}	$k_d(\text{min}^{-1})$	R^2_{adj}	$k_m(\text{min}^{-1})$	R^2_{adj}
Effet de la température	8, 89 10 ⁻⁴	0,9937	2, 58 10 ⁻⁴	0,9862	9,37 10 ⁻⁴	0,9809
	0,00146		3, 46 10 ⁻⁴		0,0014	
	0,00217		5, 48 10 ⁻⁴		0,0021	
	0,00291		8, 08 10 ⁻⁴		0,0028	

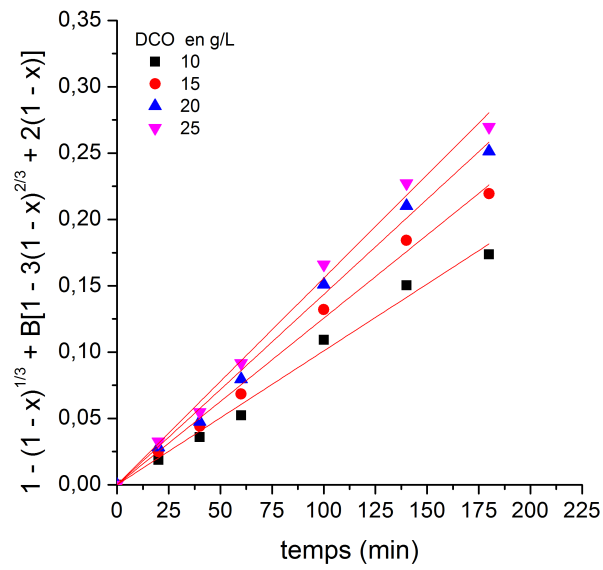


(a)

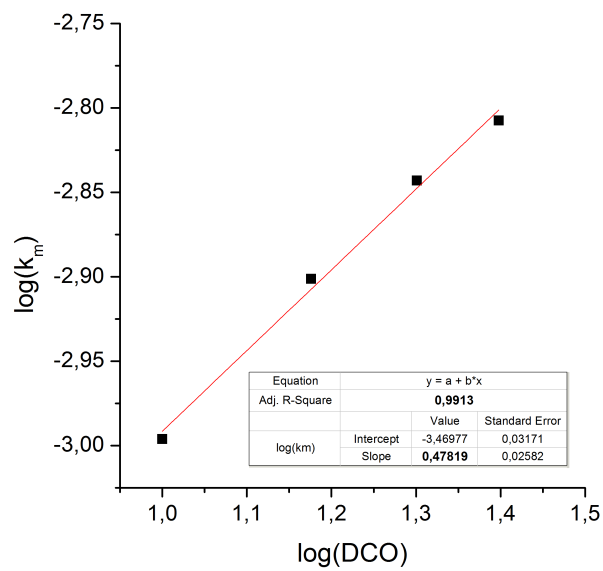


(b)

 FIGURE 7.18: Effet de la concentration en acide; (a) ajustement des données cinétiques selon le modèle mixte; (b) variation de $\log(k_m)$ en fonction de $\log([H_2SO_4])$

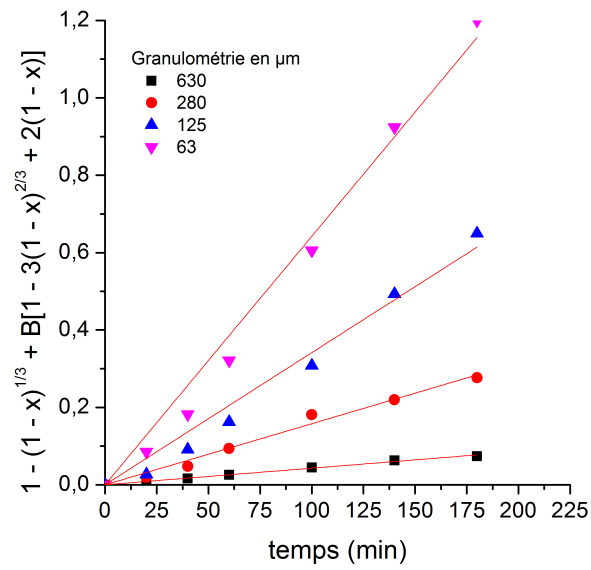


(a)

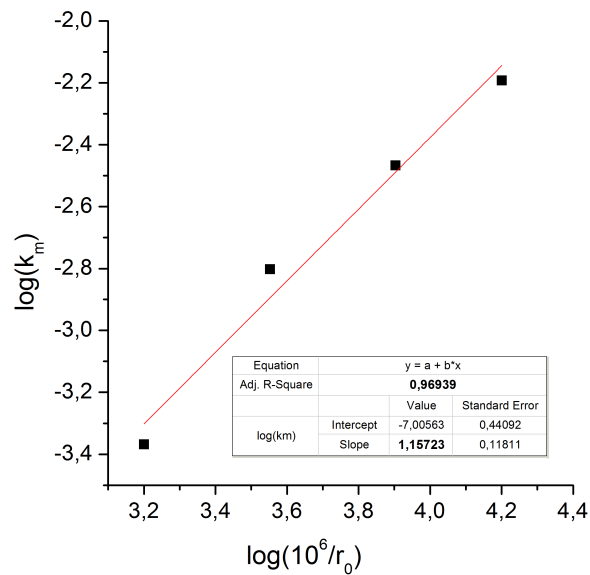


(b)

FIGURE 7.19: Effet de la DCO des margines; (a) ajustement des données cinétiques selon le modèle mixte; (b) variation de $\log(k_m)$ en fonction de $\log(DCO)$

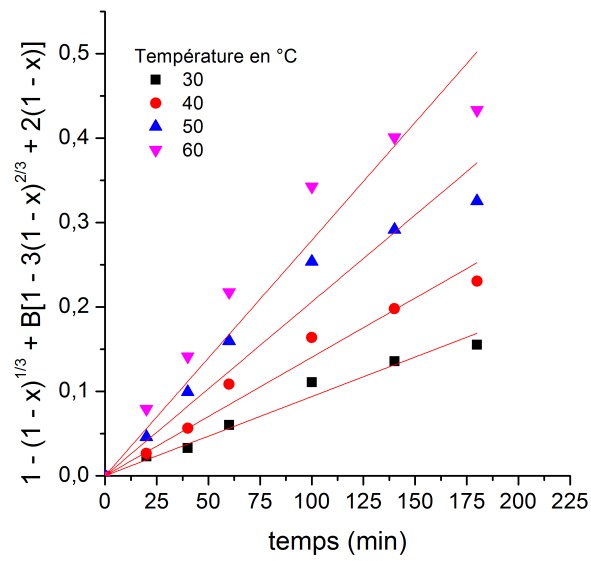


(a)

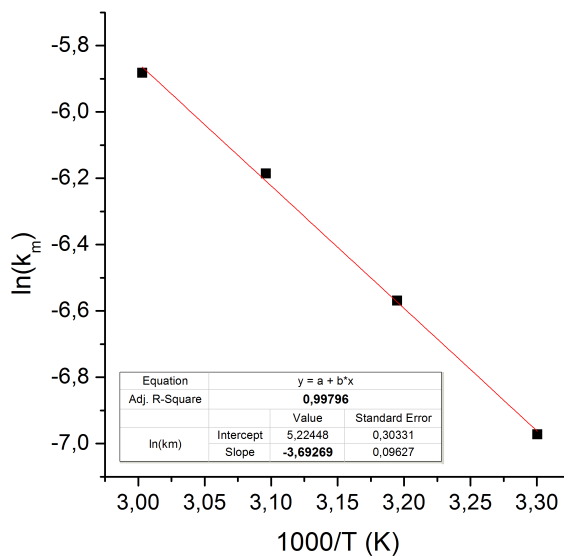


(b)

FIGURE 7.20: Effet de la granulométrie; (a) ajustement des données cinétiques selon le modèle mixte; (b) variation de $\log(k_m)$ en fonction de $\log(r_0^{-1})$.



(a)



(b)

 FIGURE 7.21: Effet de la température; (a) ajustement des données cinétiques selon le modèle cinétique mixte; (b) variation de $\ln(k_m)$ en fonction de T^{-1}

7.3.5.2 Adéquation du modèle cinétique mixte

En vue de déterminer l'adéquation du modèle 7.5, on procède à une comparaison des valeurs observées des données cinétiques $Mn\%$ (*mesuré*) à celles calculées par le modèle $Mn\%$ (*calculé*). La figure 7.22 montre un accord très élevé entre ces valeurs. On peut donc juger en faveur de la convenance du modèle proposé pour décrire le processus de lixiviation de la pyrolusite par les margines.

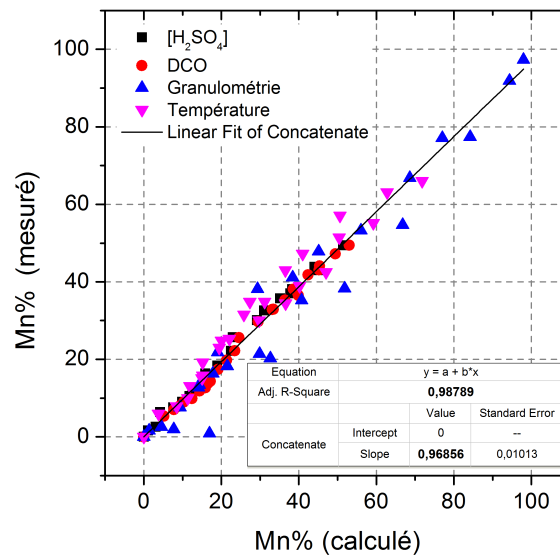


FIGURE 7.22: Adéquation du modèle cinétique mixte par comparaison des valeurs de $Mn\%$ calculées à celles mesurées

7.4 Optimisation des Conditions de Lixiviation

7.4.1 Méthodologie des surfaces de réponses

Le nombre de paramètres qui influencent un processus de lixiviation est très grand : le pH, la densité de la pulpe, la concentration en agent de lixiviation, la température, le temps, l'agitation, la granulométrie, ... [62, 64].

Dans le cadre de notre travail quatre paramètres ont été retenus à savoir la concentration en acide sulfurique, la concentration en matière organique exprimée en demande chimique en oxygène (DCO), la concentration en solide (densité de la pulpe) et la granulométrie. Le choix de ces paramètres et de leurs niveaux a été fixé sur la base de la littérature antérieure et des essais préliminaires réalisés dans ce sens [87, 88, 91, 94, 89, 92].

La méthode des surfaces de réponses selon les Plans de Box et Behnken (BBD) a été utilisée pour étudier les effets des facteurs majeurs qui contrôlent la réaction de dissolution de MnO_2 . Cette méthode nous a permis de déterminer une relation d'approximation entre les variables d'entrée (concentration en acide $[H_2SO_4]$, teneur en matière organique DCO , rapport solide-liquide S/L et la granulométrie) et les réponses de sortie à savoir le taux de dissolution du manganèse ($Mn\%$) et le taux d'abattement de la charge organique (DCO_{elim}). Cette relation est formulée par un polynôme de second degré (Equation 7.6). Ce polynôme permettra d'optimiser les paramètres de la réaction afin d'atteindre des réponses souhaitables.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^4 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^4 \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=2}^4 \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (7.6)$$

Où β_0 constante du modèle; x_1 , x_2 , x_3 et x_4 variables indépendantes (facteurs codés); β_1 , β_2 , β_3 et β_4 sont des coefficients linéaires; β_{12} , β_{13} , β_{14} , β_{23} et β_{34} sont des coefficients d'interactions et β_{11} , β_{22} , β_{33} et β_{44} sont les coefficients quadratiques; ε erreur résiduelle.

Une série de 27 essais ont été effectués suivant un plan d'expérience comme indiqué dans le Tableau 7.5 ci-après, dans le but de déterminer les conditions opératoires qui optimisent le rendement d'extraction du manganèse et d'analyser l'influence et les interactions respectives de ces paramètres sur le processus de lixiviation. Le Tableau 7.4 résume l'ensemble de ces paramètres et leurs niveaux.

L'ensemble de ces essais a été réalisé dans un réacteur en verre pyrex à double paroi, comme il a été bien décrit au paragraphe 5.1 du chapitre 5. Un temps de contact de $3h$ et une température de $60^\circ C$, ont été fixés comme étant valeurs appropriées pour l'ensemble des essais, selon les tests d'orientations réalisées au préalable

TABLE 7.4: Codage des niveaux des facteurs choisis

Facteurs	Symbole	Niveaux codés des facteurs		
		Bas	Centre	Haut
		-1	0	+1
$[H_2SO_4](mol/L)$	x_1	1	2	3
$DCO(g/L)$	x_2	15	22.5	30
$S/L(g/L)$	x_3	50	75	100
$G(\mu m)$	x_4	-63	-350	-630

7.4.2 Analyse statistique des modèles

L'analyse statistique a été réalisée en trois parties. Tout d'abord les modèles ont été analysés dans leur globalité afin de vérifier si l'hypothèse choisie en retenant des modèles de forme quadratique a bien été validée. Ensuite une analyse statistique des éléments des modèles a été menée dans le but d'identifier le meilleur sous modèle pour chacune des réponses. Enfin, nous avons vérifié la normalité de la distribution des résidus pour les modèles retenus.

Les résultats des essais sont présentés dans le Tableau 7.5. Ceux de l'analyse statistique par la méthode des surfaces de réponse (BBD) et ANOVA sont repris dans les Tableaux 7.6 ci-dessous. Tous les calculs ont été réalisés à l'aide du logiciel de statistique R.

Grâce à l'estimation d'une surface de réponse pour chaque paramètre, nous avons pu déterminer la relation entre les variables d'entrée et les réponses.

$$\begin{aligned}
 Mn\% = & 42,0 + 10,7x_1 + 4,32x_2 - 3,82x_3 + 2,62x_4 \\
 & - 5,72x_1^2 - 2,39x_2^2 + 2,95x_3^2 + 1,44x_4^2 \\
 & - 0,75x_1x_2 - 1,07x_1x_3 + 1,50x_1x_4 \\
 & + 1,85x_2x_3 - 2,60x_2x_4 + 3,25x_3x_4
 \end{aligned} \tag{7.7}$$

$$\begin{aligned}
 DCO_{elim.} = & 29,0 + 7,63x_1 - 6,54x_2 + 7,23x_3 - 1,44x_4 \\
 & - 4,21x_1^2 + 0,65x_2^2 + 1,21x_3^2 + 1,07x_4^2 \\
 & - 2,97x_1x_2 + 1,90x_1x_3 + 1,02x_1x_4 \\
 & - 0,32x_2x_3 - 1,07x_2x_4 + 1,72x_3x_4
 \end{aligned} \tag{7.8}$$

a) Analyse statistique globale des modèles :

Cette première étape de l'analyse statistique permet de calculer la probabilité $P - value$ de refuser à tort l'hypothèse nulle H_0 qui est dans notre cas :

Des modèles de forme quadratiques ne permettent pas de décrire les variations du rendement d'extraction du manganèse $Mn\%$ et le taux d'abattement $DCO_{elim.}$.

Les résultats de cette analyse sont présentés au Tableau 7.6 :

— Nous obtenons pour nos deux fonctions réponses une valeur très faible de $P - value$

TABLE 7.5: Matrice expérimentale à quatre facteurs codés avec résultats expérimentaux

N° du test	Niveaux codés des variables				Réponses %			
	x_1	x_2	x_3	x_4	Mn%		$DCO_{elim.}$	
					Mesurées	Calculées	Mesurées	Calculées
1	-1	-1	0	0	18,0	18,2	18,6	21,4
2	+1	-1	0	0	38,0	41,0	39,3	42,6
3	-1	+1	0	0	28,0	28,3	14,5	14,2
4	+1	+1	0	0	45,0	48,2	23,3	23,5
5	0	0	-1	-1	55,0	56,1	25,3	27,2
6	0	0	+1	-1	39,0	41,9	35,9	38,2
7	0	0	-1	+1	44,0	44,4	20,2	20,9
8	0	0	+1	+1	41,0	43,2	37,7	38,8
9	-1	0	0	-1	29,2	31,2	20,1	20,7
10	+1	0	0	-1	49,0	49,5	33,8	33,9
11	-1	0	0	+1	22,2	22,9	15,3	15,7
12	+1	0	0	+1	48,0	47,3	33,1	33,1
13	0	-1	-1	0	42,3	43,9	29,2	29,8
14	0	+1	-1	0	47,2	48,9	16,3	17,4
15	0	-1	+1	0	33,0	32,6	45,5	44,9
16	0	+1	+1	0	45,3	44,9	31,3	31,2
17	-1	0	-1	0	33,0	31,3	15,2	13,0
18	+1	0	-1	0	58,0	54,8	26,7	24,5
19	-1	0	+1	0	27,3	25,8	25,1	23,7
20	+1	0	+1	0	48,0	45,0	44,2	42,8
21	0	-1	0	-1	40,0	36,8	41,4	37,6
22	0	+1	0	-1	54,0	50,6	27,9	26,7
23	0	-1	0	+1	38,0	36,7	39,3	36,9
24	0	+1	0	+1	41,6	40,2	21,5	21,7
25	0	0	0	0	42,2	42,0	29,1	29,0
26	0	0	0	0	42,9	42,0	29,6	29,0
27	0	0	0	0	41,0	42,0	28,3	29,0

TABLE 7.6: Analyse de la Variance (ANOVA)

Source de variation	$Mn\%$					$DCO_{elim.}$				
	<i>ddl</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F – value</i>	<i>P – value</i>	<i>ddl</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F – value</i>	<i>P – value</i>
<i>Modèle</i>	14	2327,38	166,24	20,66	$2,999 \cdot 10^{-6}$	14	2100,7	150,05	26,55	$7,347 \cdot 10^{-7}$
<i>Résidus</i>	12	96,56	8,05			12	67,82	5,65		
Manque d'ajustement	10	94,72	9,47	10,258	0,09203	10	66,96	6,70	15,571	0,06181
Erreur pure	2	1,85	0,92			2	0,86	0,43		
R^2			0,9602						0,9687	
R_{adj}^2			0,9137						0,9322	

ddl : Degrés de liberté, *SS* : Somme des carrés, *MS* : Somme des carrés moyens

ce qui conforte l'hypothèse de l'utilisation des modèles quadratiques en vue de modéliser les réponses observées.

- Les qualités descriptives (R^2) et (R^2_{adj}) ont été calculées pour ces modèles et sont fournis aussi au niveau du Tableau 7.6. Ces coefficients sont assez élevés ce qui plaide pour un aussi bon accord entre les valeurs mesurées des résultats des essais et ceux calculées par les modèles.
- Le manque d'ajustement des deux modèles est négligeable puisque sa $P - value$ est supérieure à 0,05 ce qui signifie que ces modèles expliquent correctement les résultats expérimentaux obtenus.

b) Analyse statistique des éléments des modèles :

L'analyse statistique représente une aide à l'interprétation des résultats. Dans le cas présent, l'analyse statistique permet d'identifier les effets probablement significatifs ou actifs des facteurs.

L'analyse statistique fait appel à la mise en oeuvre de tests statistiques, procédures bien définies qui permettent de traduire, à partir de la probabilité, la pertinence d'un modèle et le caractère significatif des effets moyens qu'il permet d'identifier. L'analyse de la variance est considérée à ce propos comme étant un début de réponse. Il reste deux outils permettant de se faire une idée de l'importance relative des coefficients du modèle. Ce sont le diagramme de Pareto et le diagramme de Daniel qui vont nous aider à prendre une décision raisonnable.

Le *diagramme de Pareto* permet de classer hiérarchiquement les effets (en valeur absolue) de chacun des facteurs et interactions d'ordre 2 analysés (Figs. 7.23 ; 7.25). En effet, Pareto se calcule comme suit :

$$Pi = \left(\frac{\beta_i^2}{\sum \beta_i^2} \right) \times 100 \quad (i \neq 0) \quad (7.9)$$

Cependant il est difficile de prendre des décisions à partir de cette représentation car le choix de la limite entre les coefficients influents et ceux qui ne sont pas significatifs n'est pas évident. On s'aide donc du diagramme de Daniel : les coefficients de faibles valeurs suivent une distribution normale, ils sont assimilés aux erreurs expérimentales, et s'alignent sur une droite. Dans la littérature francophone, ce dispositif est appelé *Droite de Henry*. Les coefficients statistiquement significatifs s'écartent donc de la distribution normale et la *Droite de Henry*.

On distingue à ce propos deux populations, les effets non significatifs ou peu significatifs et les effets à prendre en compte (Figs. 7.24 ; 7.26).

L'analyse graphique de Pareto est représentée sur les figures 7.23 ; 7.25 :

- L'analyse graphique a mis en évidence l'importance du facteur x_1 qui représente la concentration en acide sulfurique, qui est considéré comme facteur le plus influent au deux réponses $Mn\%$ et $COD_{elim.}$ avec un taux de contribution individuelle respectivement de 50% et 30% environ.

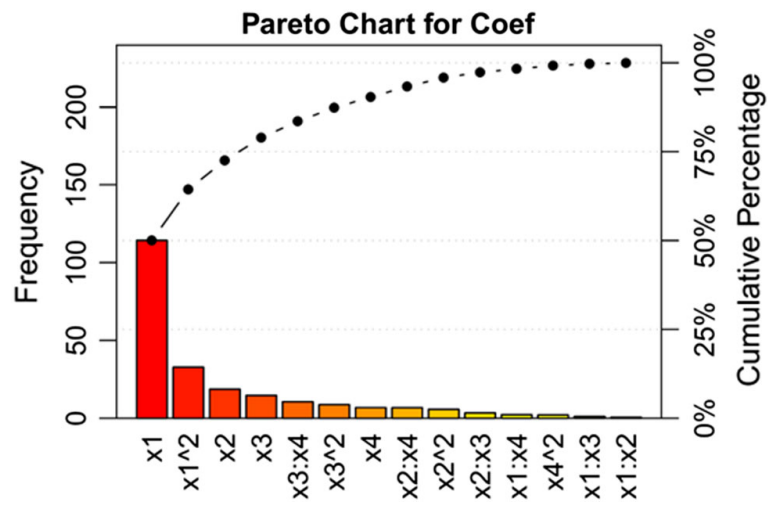


FIGURE 7.23: Diagramme de Pareto pour les coefficients du modèle Mn%

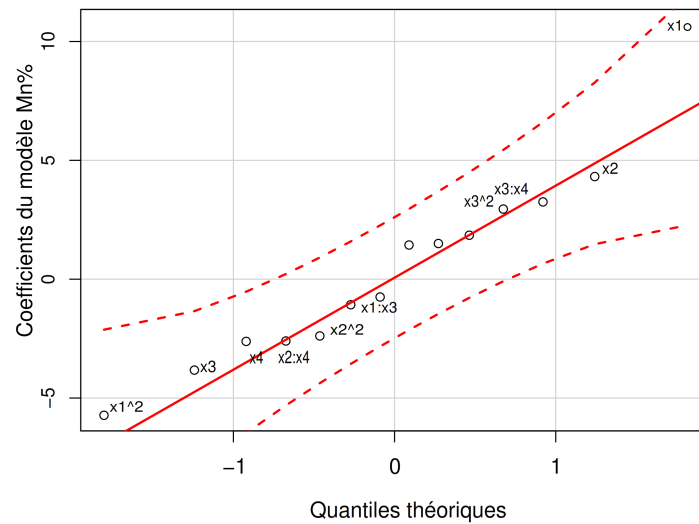
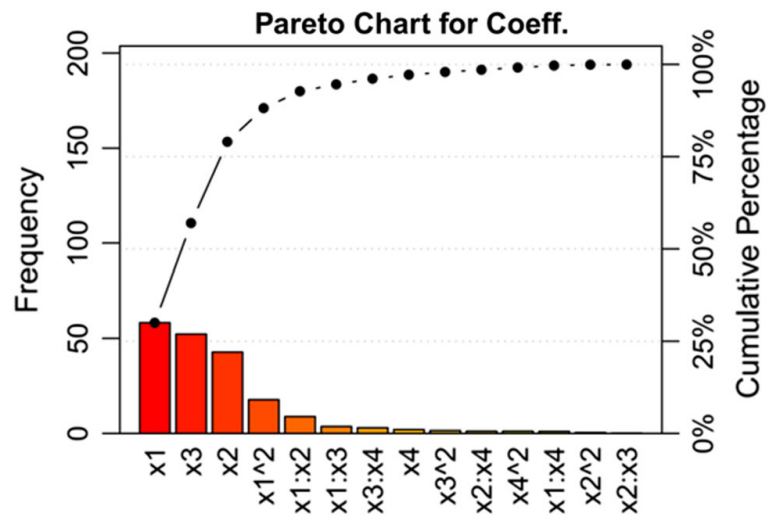
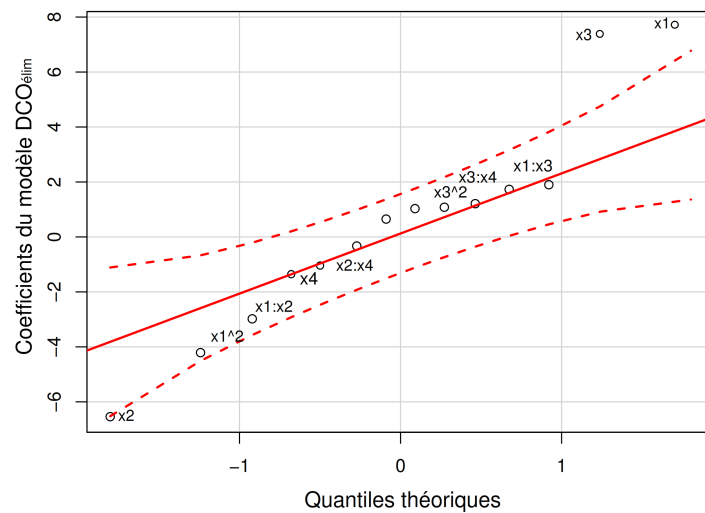


FIGURE 7.24: Diagramme de Daniel pour les coefficients du modèle Mn%

FIGURE 7.25: Diagramme de Pareto pour les coefficients du modèle DCO_{elim} .FIGURE 7.26: Diagramme de Daniel pour les coefficients du modèle DCO_{elim} .

- La position prise par le facteur x_2 , représentant la valeur initiale en DCO avec laquelle on a introduit les margines, vient juste après le facteur le plus influent ce qui justifie tout l'intérêt et son rôle dans le processus de lixiviation. Avec un taux de contribution qui atteint 8% en ce qui concerne le taux d'extraction du manganèse $Mn\%$ et allant à 22% pour le modèle $DCO_{elim.}$, le facteur x_2 est aussi considéré comme facteur influent.
- Nous constatons également d'après l'analyse graphique que l'influence du facteur x_3 remonte à 27% pour le cas du modèle $DCO_{elim.}$ et atteint environ 7% seulement lorsqu'il s'agit du taux d'extraction du manganèse ($Mn\%$), ce qui laisse entendre selon ce résultat que la concentration en solide exprimée par le rapport solide-liquide (S/L) n'a qu'un rôle limité sur le processus de dissolution du manganèse.
- Contrairement à la littérature existante, qui nous renseigne qu'on peut naturellement s'attendre à une influence bien marquée de la granulométrie sur le taux de lixiviation du manganèse, les résultats que nous avons obtenus à partir de l'analyse graphique, montrent une influence assez restreinte de la taille des grains qui ne dépasse pas les 3%.
- Par ailleurs, l'analyse montre également que les termes quadratiques sont significatifs de manière générale. Ce résultats apparait clairement dans le cas du facteur x_1 dont la contribution atteint 9% en ce qui concerne $DCO_{elim.}$ et 14% lorsqu'il s'agit de $Mn\%$. La relation étant très quadratique signifie qu'il y aura des minimums et maximums qui seront observés. C'est ce qui est observé à la Figure (surfaces de réponse), nous avons effectivement un maximum pour la teneur en DCO des margines et un minimum pour le ratio solide-liquide.
- Les termes d'interaction ayant ici également un rôle mais qui est vraiment secondaire.

c) Analyse statistique des résidus :

Bien que les résidus aient été minimisés grâce à l'utilisation de la méthode des moindres carrés, il est important de s'assurer que ces résidus ne sont pas anormalement importants en certains points. À ce propos, la représentation graphique $Q - Q \text{ plot}$ (quantile-quantile plot) des résidus permet de constater visuellement s'il reste encore de l'information à extraire de l'ensemble des résidus. Si la distribution est compatible avec la loi normale (résidus distribués de manière aléatoire), les points forment alors un alignement proche d'une droite (*Droite de Henry*).

La construction des droites de Henry donne des nuages de points dont l'alignement est proche d'une droite (voir Figs. 7.27 ; 7.28). Un test d'*Anderson-Darling* réalisé sur ces populations donne une $P - \text{value}$ pour le taux de dissolution de manganèse $Mn\%$ et le taux d'abatement de la matière organique $DCO_{elim.}$ respectivement 0,7201 et 0,1608. La condition de normalité des résidus est donc bien respectée pour chacun des deux modèles à un seuil α supérieur à 72% pour $Mn\%$ et 16% pour $DCO_{elim.}$.

En effet $P - value$ calculée par ce test correspond à la probabilité de rejeter à tort l'hypothèse nulle H_0 pour laquelle "la distribution de la population testée ne suit pas une loi normale".

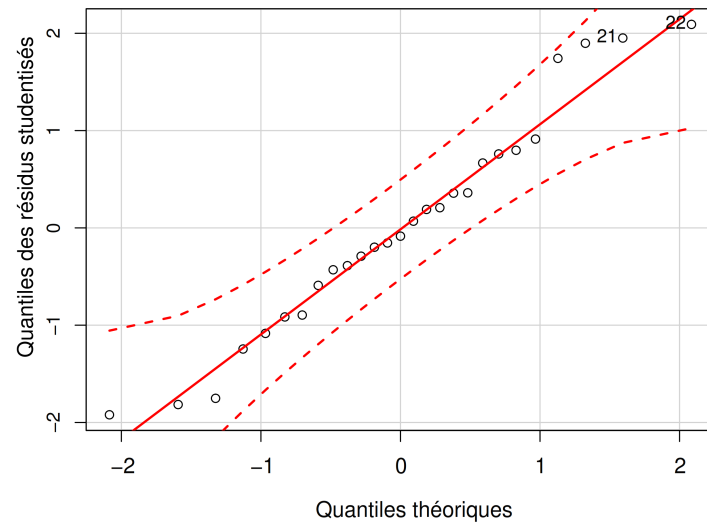


FIGURE 7.27: Diagramme quantile-quantile des résidus relatifs au modèle $Mn\%$

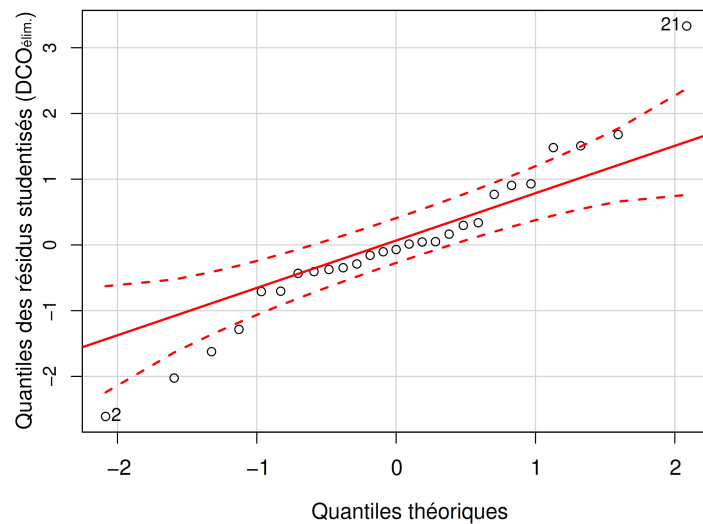


FIGURE 7.28: Diagramme quantile-quantile des résidus relatifs au modèle $DCO_{elim.}$

d) Graphiques d'adéquation des modèles :

Avant de visualiser les surfaces de réponses traduites par les modèles, il est judicieux d'observer de manière graphique la bonne qualité descriptive de nos modèles à travers leur gra-

phique d'adéquation associé. La valeur élevée du coefficient de régression R^2_{ajuste} associée aux modèles de $Mn\%$ et de $DCO_{elim.}$ se traduit par des graphiques d'adéquation, fournis en figure 7.29 et 7.30, sur lesquels l'alignement des nuages de points est très proche de la première bissectrice (représentée par la ligne verte). Il est également à noter que les réponses obtenues pour les 27 essais réalisés couvrent l'ensemble de la plage de variation des réponses sans laisser d'importantes zones de vide.

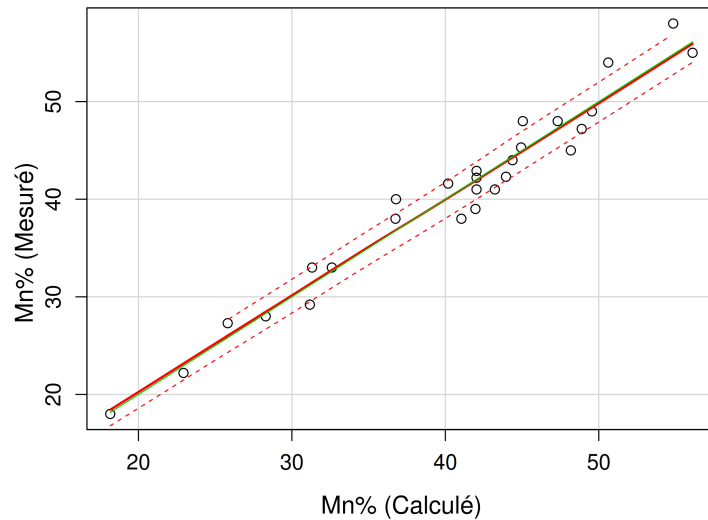


FIGURE 7.29: Adéquation du modèle du rendement d'extraction $Mn\%$

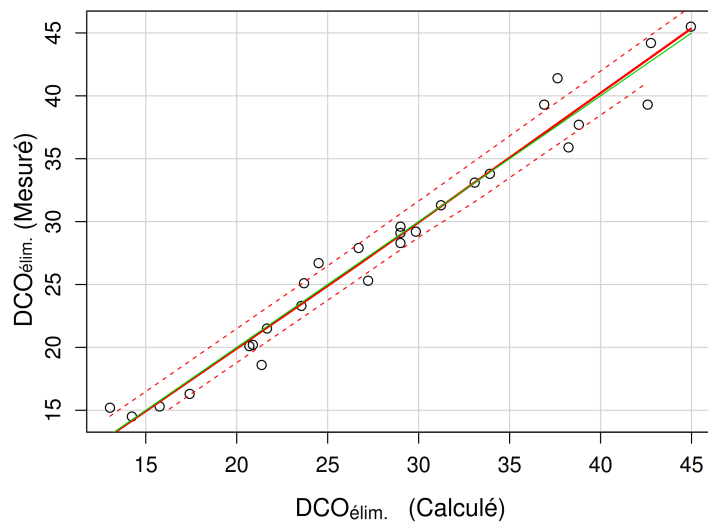


FIGURE 7.30: Adéquation du modèle du taux d'abattement $DCO_{elim.}$

7.4.3 Représentation graphique des surfaces de réponses

Le domaine expérimental étant défini à partir de la variation de quatre facteurs, l'analyse graphique peut nous servir à étudier les effets de ces facteurs sur chaque réponse. Nous avons choisi de présenter les surfaces de réponses associées aux modèles de $Mn\%$ et de $DCO_{elim.}$ en fonction des quatres facteurs pris deux à deux.

Au-delà des deux facteurs, il est nécessaire de maintenir à un niveau constant les facteurs dont les variations ne sont pas décrites dans le plan horizontal. Les modèles obtenus permettent d'avoir ces surfaces de réponses pour tout réglage appartenant au domaine expérimental.

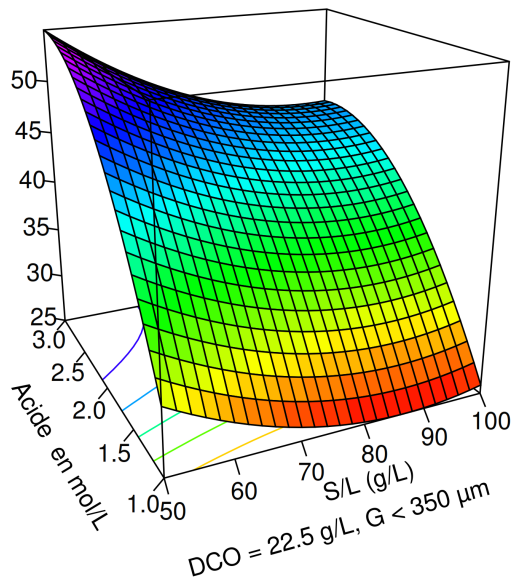
La figure 7.31(a) représente le taux de récupération de lixiviation du manganèse en fonction du rapport Solide/Liquide et de la concentration en DCO, alors que la concentration en acide et la taille des particules sont maintenues constantes. Le rapport Solide/Liquide a un effet positif significatif sur la récupération de la lixiviation.

En outre, la figure 7.31(b) présente une influence considérable de la concentration en acide sulfurique et de l'influence invariable de la taille des particules sur la récupération du manganèse.

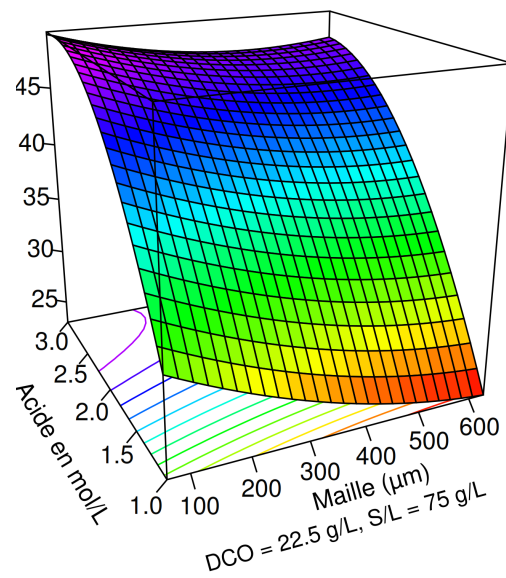
Par ailleurs, les figures 7.31(a), (c) et (d) indiquent que le rapport S/L , la concentration en acide et la concentration en DCO ont une forte influence bien marqué sur la récupération du manganèse.

Les figures 7.32(a) et 7.32(b) montrent que le pourcentage de dégradation de la DCO a augmenté rapidement lorsque le rapport S/L a augmenté. Cela peut être expliqué par le fait que la quantité de matière organique a diminué avec l'augmentation de MnO_2 . Le taux de dégradation de la DCO, comme le montre la figure 7.32(b) est meilleur avec une concentration élevée en acide. Par rapport à l'effet du rapport S/L , la concentration en acide a un effet légèrement supérieur sur le taux d'abattement. On peut dire que l'effet de la concentration en acide et celle du solide ont un effet assez comparable sur l'élimination de la DCO.

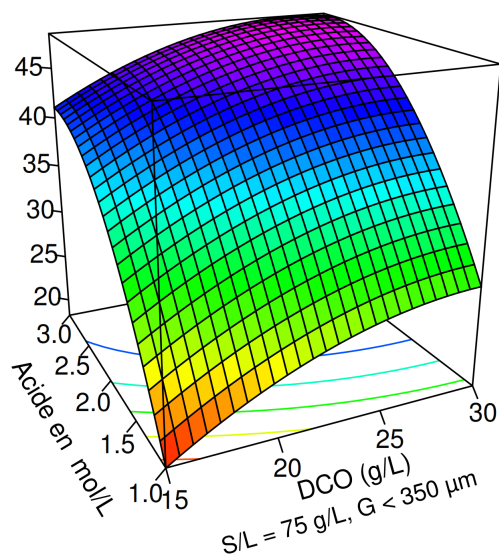
La figure 7.32(c) montre l'effet de la concentration en matière organique et de la granulométrie sur l'élimination de DCO pour un rapport S/L constant. On constate que l'abattement de la DCO dépend beaucoup de la concentration initiale en matière organique. On peut noter par ailleurs, que la granulométrie a un l'effet assez limité sur le taux d'abattement. Le gain enregistré à ce propos, ne justifie pas suffisamment le fait d'aller vers une granulométrie assez fine.



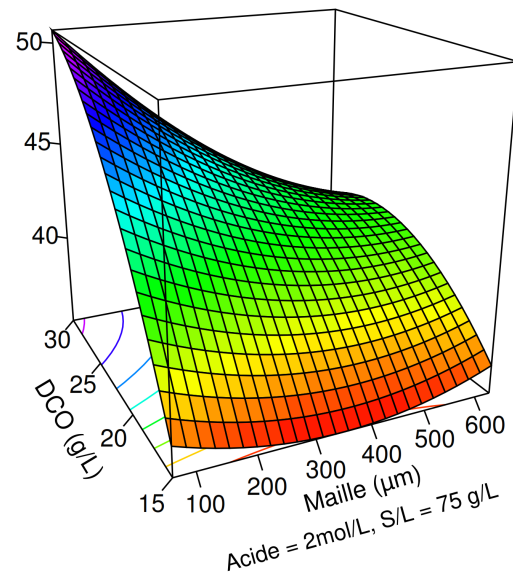
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURE 7.31: Graphiques de surface de réponse montrant l'effet de deux variables sur la récupération de manganèse Mn% (les deux autres variables sont maintenues constantes au niveau de la valeur du centre)

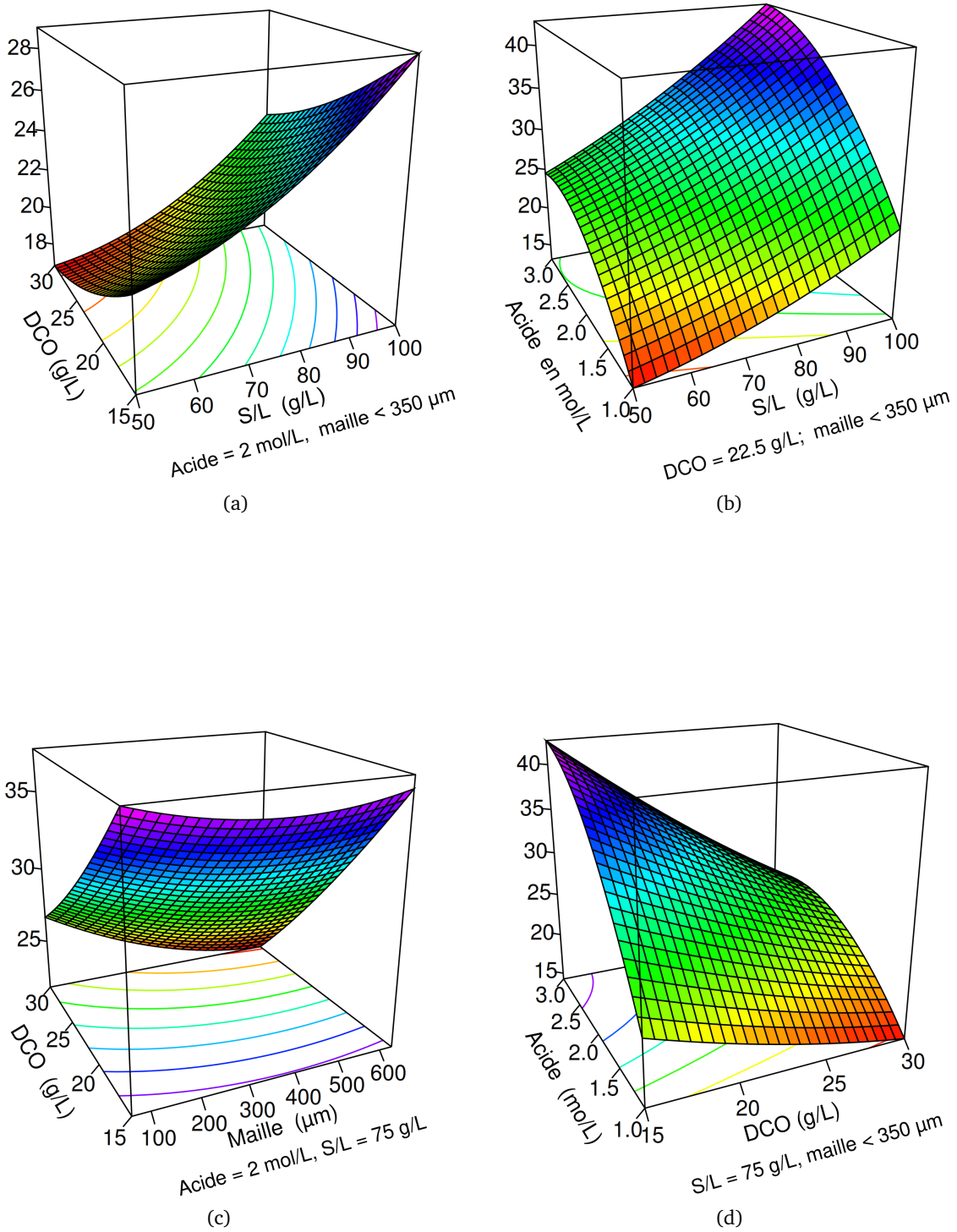


FIGURE 7.32: Graphiques de surface de réponse montrant l'effet de deux variables sur la récupération de manganèse DCO_{elim} . (les deux autres variables sont maintenues constants au niveau de la valeur du centre)

7.4.4 Détermination des conditions optimales

Le processus de lixiviation de la pyrolusite par les margines doit être optimisé non seulement en termes de récupération du manganèse mais aussi en termes d'élimination de la DCO.

À ce propos, deux critères ont été appliqués pour l'optimisation de la lixiviation de la pyrolusite par les margines, à savoir l'utilisation d'une concentration en solide la plus élevée possible et introduire dans la suspension une solution relativement diluée des margines. Ces déductions ont été éminemment constatables à partir des résultats graphiques des surfaces de réponses relatives aux deux modèles.

La figure 7.3 montre clairement qu'il existe une valeur maximale de S/L pour laquelle on a une meilleure dissolution de la pyrolusite. Au-delà de cette valeur le rendement d'extraction n'est que faiblement amélioré. On estime que les valeurs du rapport S/L comprises entre 90 et 100 g/L vont nous permettre d'atteindre la meilleure récupération du manganèse.

La granulométrie de la suspension, d'après les résultats graphiques a été d'un effet assez restreint. Ce qui suggère de ne pas modifier par broyage la granulométrie initiale du résidu minier à savoir $< 630 \mu m$.

En tenant compte de ce qui précède, les valeurs optimales en ce qui concerne la concentration en acide et la DCO initiale des margines sont respectivement 3 mol/L et 24 g/L. Les représentations graphiques relatives aux surfaces de réponses prévoient sous ces conditions un rendement de dissolution du manganèse de 49% environ avec un taux d'abattement en DCO qui correspond à 42%.

L'analyse par Diffraction des Rayons X du résidu après lixiviation (Fig. 7.33), montre surtout la présence de la silice (SiO_2) et de l'alumine (Al_2O_3). D'autres phases sont également identifiées en quantités relativement moyennes, voire faibles, comme : Fe_2O_3 , MnO et CaO .

Les principales phases qui ont réagi lors de la lixiviation sont surtout celles qui contiennent du manganèse, ainsi que partiellement certaines phases de calcium et de fer. On peut donc conclure à cet effet que : bien que le taux de dissolution du manganèse n'a pas été suffisamment élevé sous les conditions opératoires retenues, l'opération de lixiviation par les margines a été assez sélective puisque la réaction de dissolution n'a affecté de manière bien marquée que les phases minérales porteuses du manganèse $Mn(IV)$.

Le modèle que nous avons établi explique bien les résultats expérimentaux. Tous les tests d'évaluation le confirment. Il convient maintenant de réaliser convenablement une ou plusieurs expériences sous les conditions optimales afin de vérifier l'adéquation des résultats qu'on va obtenir par l'expérience à ceux qui sont prédits par les modèles. Ces points tests permettent de vérifier par ailleurs, que le modèle polynomial représente bien la variation d'une réponse en tous points du domaine.

Le tableau 7.7 résume les résultats obtenus à partir de test répété trois fois, sous les conditions optimales. On peut remarquer que les modèles permettent de représenter correc-

tement la variation des réponses en tout point du domaine puisque les écarts entre les valeurs simulées et les valeurs calculées sont considérés comme faibles.

TABLE 7.8: Résultats de dissolution des éléments contenus dans le résidu minier, sous les conditions optimales

Éléments	MnO_2	Fe_2O_3	CaO	Al_2O_3	SiO_2
Teneur du solide résiduel, %	42.2	1.71	3.39	11.8	31.4
Éléments	Mn^{2+}	Fe^{3+}	Ca^{2+}	Al^{3+}	SiO_2
Teneur solution lixiviation, g/L	17.3	0.09	0.41	-	-

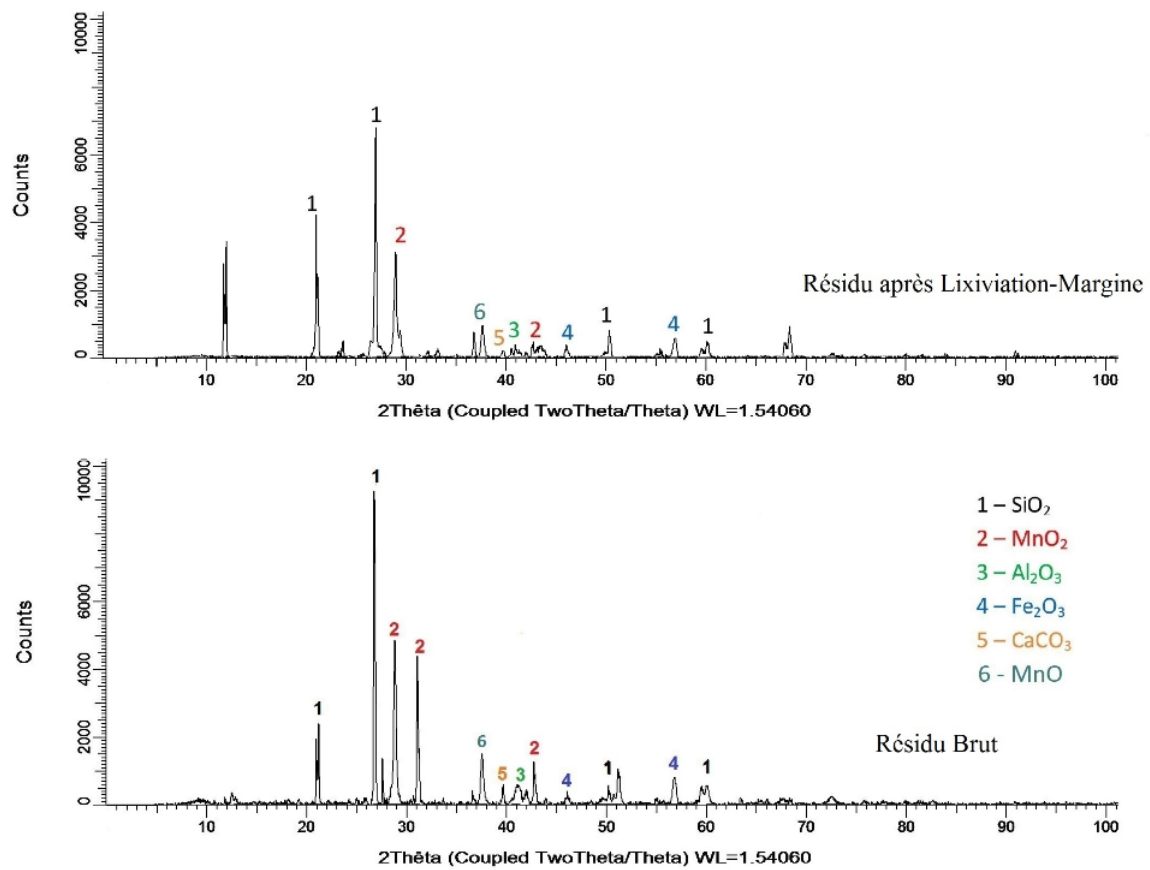


FIGURE 7.33: Diffractogramme des résidus miniers avant et après lixiviation dans les conditions optimales ; après 3 heures de conditionnement sous une température de 60°C

TABLE 7.7: Tests de validation des essais de lixiviation sous les conditions optimales

N° test	$[H_2SO_4]$ (mol/L)	DCO (g/L)	S/L (g/L)	G (μm)	Fonctions Réponses			
					$Mn\%$		$DCO_{elim.}$	
					Valeur Exp.	Valeur Prédite	Valeur Exp.	Valeur Prédite
1	3	23-25	90-100	- 630	48,9	49,3	40,9	41,6
2	3	23-25	90-100	- 630	49,4		41,4	
3	3	23-25	90-100	- 630	47,7		44,1	

7.5 Purification de la Solution de Lixiviation

7.5.1 Préparation de la solution de lixiviation

En vue d'avoir une maîtrise suffisante sur les facteurs qui interviennent dans la réaction de dissolution, les essais de lixiviation précédant se sont déroulés en petits volumes (100 mL) dans un réacteur double en verre pyrex, à pression atmosphérique. La préparation de grandes quantités de solutions pour la purification et l'extraction du manganèse a eu lieu dans un bécher en verre d'une capacité de 1 litre, figure 7.34. L'échantillon, initialement homogénéisé, est mis en contact avec la solution de lixiviation sous une agitation mécanique suffisamment intense pour mettre tout le solide en suspension. La température de lixiviation est obtenue à l'aide d'une plaque chauffante. La régulation de la température de la suspension est contrôlée par une sonde de température qui s'opère à 1°C près.

Les conditions optimales de lixiviation préalablement déterminées ont été appliquées : Rapport solide/liquide $S/L = 100\text{ g/L}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 3\text{ mol/L}$; $\text{DCO} = 25\text{ g/L}$; 60°C ; 180 min . Cette lixiviation a été suivie par une étape de séparation solide-liquide réalisée par filtration classique sur papier filtre. L'opération de séparation a été faite sous vide en vue de récupérer le maximum de la solution (lixiviat) et réduire ainsi les pertes éventuelles en métal. L'échantillon initial, final et le filtrat sont analysés pour déterminer leurs teneurs en éléments métalliques et pour l'établissement des bilans matières.

Une concentration de $18,1\text{ g Mn/L}$ a été mesurée dans le lixiviat obtenu. Le rendement d'extraction en manganèse était de 51% environ. Cette valeur est proche de celle déjà obtenue de $48,6\%$ environ, ce qui prouve la reproductibilité de la récupération du manganèse au niveau de l'étape de lixiviation.

Toutefois, l'extraction a touché partiellement d'autres phases minérales qui contenaient d'autres éléments métalliques, certains à concentration élevée (Tableau 7.8). La présence de ces éléments dans le lixiviat global rendent difficile la récupération sélective du manganèse pur.



FIGURE 7.34: Montage de préparation du lixiviat en grande quantité sous les conditions de marche optimales



FIGURE 7.35: Solution des marges avant la réaction de lixiviation - agent lixiviant (a) ; Solution de lixiviation après la réaction de lixiviation - lixiviat (b)

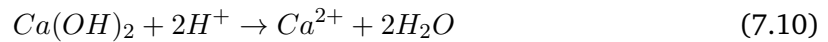
7.5.2 Neutralisation et précipitation sélective au $Ca(OH)_2$

Diverses techniques peuvent être utilisées pour purifier la solution de lixiviation obtenue. Toutefois, leur efficacité ainsi que leur avantage économique sont à considérer.

La neutralisation à la chaux, nous a paru être la méthode la plus adéquate, d'une part compte tenu de la disponibilité de la chaux sur le marché et de son prix dérisoire, donc de son aspect économique abordable et d'autre part, selon la réaction de dissolution de la chaux, une mole de la $Ca(OH)_2$ engendre deux moles de OH^- ce qui plaide pour son pouvoir neutralisant élevé.

Il faut noter par ailleurs que, la réaction de neutralisation s'accompagne également par d'autres réactions secondaires à savoir la réaction de précipitation de $Fe(OH)_3$ à partir d'un pH bien déterminé et celle qui correspond à la formation solide de $CaSO_4.nH_2O$. Ces réactions bien qu'elles soient d'ordres secondaires, participent énormément à la purification et au soulagement important de la charge ionique de la solution.

La précipitation par hydroxide est une méthode de séparation couramment utilisée dans l'hydrométallurgie. Les réactions de précipitations des métaux (M^{n+} = cation métallique) avec des ions hydroxyde et la réaction de neutralisation de l'acidité du milieu réactionnel (lixivié) par la chaux sont schématisées ainsi :



Le produit de solubilité de la réaction vaut :

$$K_s = [M^{n+}][OH^-]^n \quad (7.13)$$

Le pH de précipitation des métaux sous forme d'hydroxyde, varie d'un métal à un autre selon la relation 7.13 et suivant aussi les conditions de concentrations des éléments et la charge ionique du milieu. Il faut donc rechercher une zone optimale de pH réactionnel, suivant les valeurs minimales recherchées en éléments métalliques les plus nuisibles.

Par ailleurs, l'efficacité de précipitation des ions ferreux (Fe^{2+}) en tant que hydroxyde n'est possible qu'à partir du $pH = 8$. Cependant, à ce pH on a également un début de formation de $Mn(OH)_2$ comme le montre le diagramme d'équilibre à la figure 7.36, il y a donc un risque de produire une coprécipitation de ces deux éléments, chose qu'il faut éviter.

Ce risque est surmonté par la conversion du fer ferreux en fer ferrique par oxydation. Selon la littérature ZHANG et al., 2000 [127, 128], l'oxygène moléculaire de l'air introduit dans la solution par agitation durant l'opération de neutralisation par la chaux s'avère suffisant

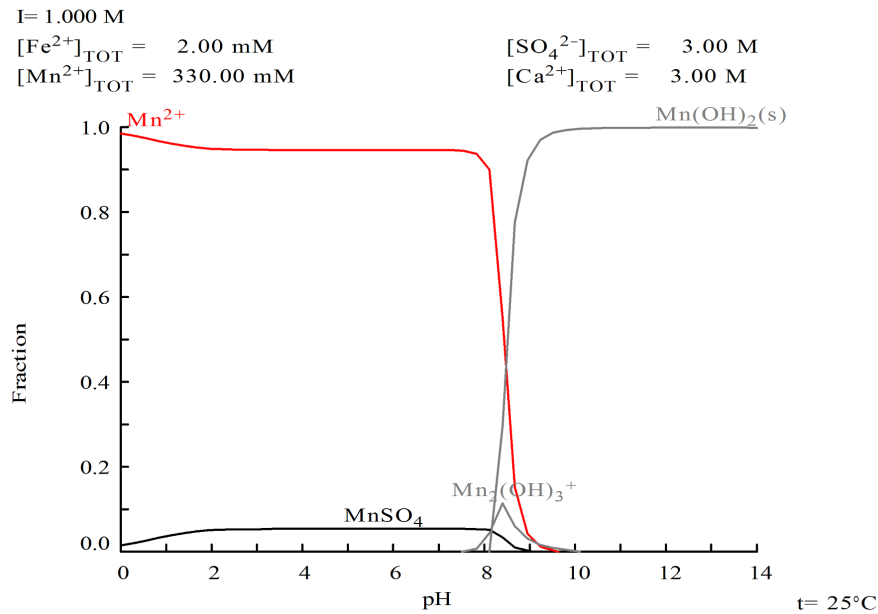
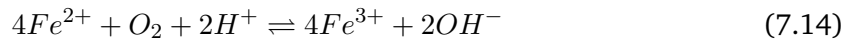


FIGURE 7.36: Diagramme d'équilibre de Mn^{2+} en fonction du pH sous les conditions de concentration du lixiviat

pour réaliser cette conversion. Les deux réactions élémentaires qui schématisent ce processus d'oxydation et de précipitation de fer sont données comme suit :



avec un produit de solubilité correspondant :

$$Ks_{(\text{Fe}(\text{OH})_3)} = 2 \cdot 10^{-39}$$

Selon la réaction 7.14 et 7.15, le fer à l'état d'oxydation $+3$ précipite sélectivement par rapport au manganèse en raison de sa solubilité très réduite à $\text{pH} = 4$ (voir figure 7.39).

La neutralisation du lixiviat a été conduite dans un bécher de 1000 mL sous agitation mécanique, comme le montre la figure 7.37. Le lixiviat a été neutralisé jusqu'au $\text{pH} = 4 - 5$ par l'addition graduel d'une solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (96%, *Conforms ACS, Reag. Ph. Eur.*), maintenu en suspension par agitation. Le choix de ce pH de neutralisation a été guidé essentiellement par des considérations thermodynamiques, en se basant sur les diagrammes de prédominance tracés selon les conditions de concentrations des éléments en solution.

La neutralisation au $\text{Ca}(\text{OH})_2$ permet donc d'éliminer les impuretés de la solution de lixiviation en évitant toutefois l'introduction d'une nouvelle source de contaminants (ex : Na



FIGURE 7.37: Essai de neutralisation du lixiviat par la chaux

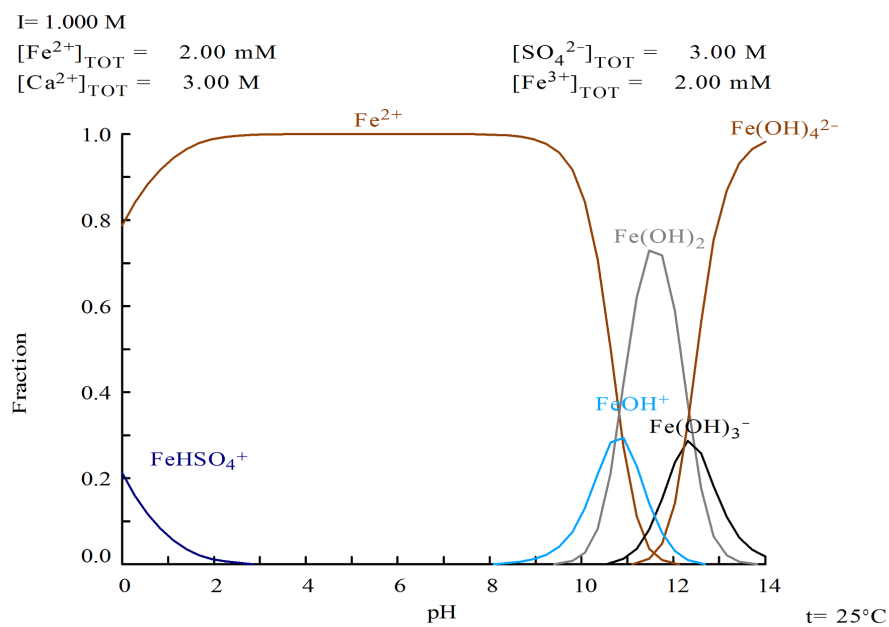


FIGURE 7.38: Diagramme d'équilibre du fer(II) en fonction du pH sous les conditions de concentration du lixiviat

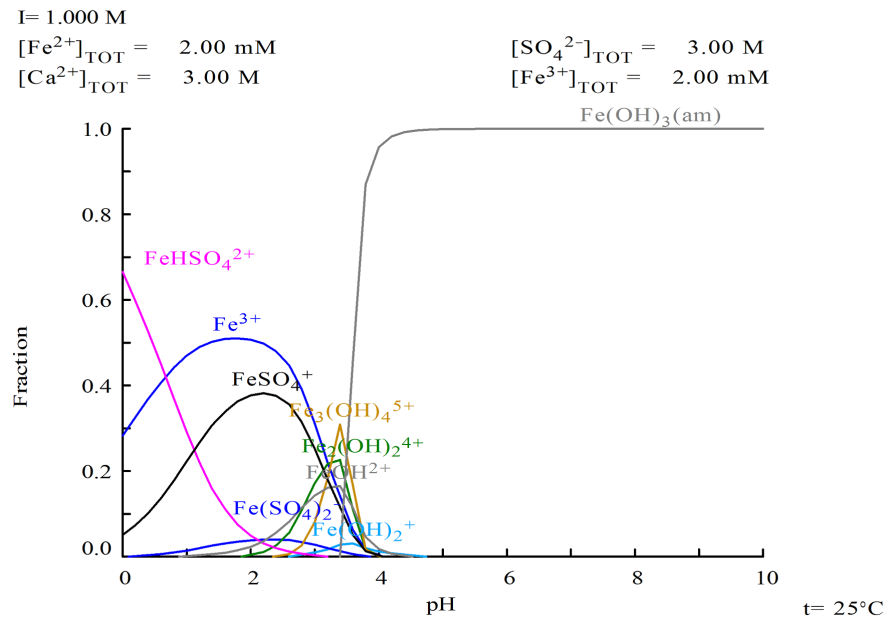


FIGURE 7.39: Diagramme d'équilibre du fer (III) en fonction du pH sous les conditions de concentration du lixiviat

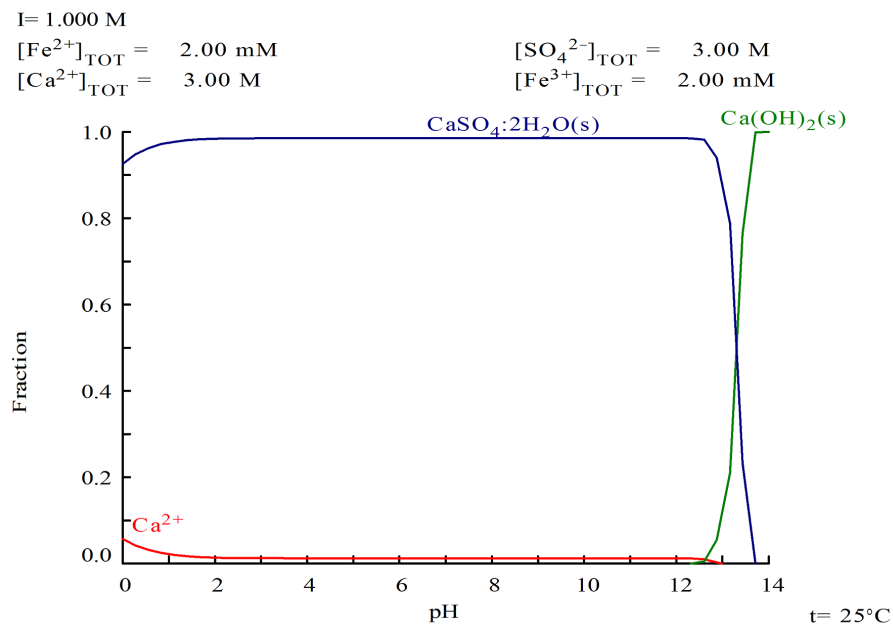


FIGURE 7.40: Diagramme d'équilibre de Ca^{2+} en fonction du pH sous les conditions de concentration du lixiviat

pour le cas de traitement à la soude). Par la suite on procède à une filtration sous vide sur papier-filtre, comme décrit précédemment à la section 7.5. L'opération consiste à éliminer le précipité formé constitué essentiellement par le gypse et l'hydroxyde de fer ($CaSO_4 \cdot nH_2O$, $Fe(OH)_3$) (voir figures 7.40 et 7.39).

7.6 Récupération du Manganèse

7.6.1 Préparation du sulfure de manganèse MnS

La précipitation des métaux sous forme de sulfures a été abondamment étudiée, l'objectif ici n'est pas de réaliser de la recherche fondamentale sur ce sujet, mais d'acquérir un savoir-faire et de mettre au point surtout une technique appropriée pour la récupération du manganèse. Par ailleurs, vue la complexité des réactions mises en jeu lors du traitement des solutions polymétalliques, ne permettant pas une généralisation immédiate des conditions de précipitation, chaque cas doit être étudié séparément.

Le but de cette étude est la mise au point d'une méthodologie de précipitation sélective du manganèse dissous dans la solution de lixiviation, par l'hydrogénosulfite de sodium ($NaHS$). Cette étape de traitement sera intégrée dans un procédé global qui concerne la valorisation des résidus miniers de manganèse, dont la récupération des éléments de valeurs sous forme de sulfures pourrait s'avérer rentable.

La précipitation chimique est de loin la plus utilisée en hydrométallurgie extractive. Celle qui fait appel à l'utilisation de la chaux dans la phase de récupération est la plus connue et la mieux contrôlée. Cependant, elle présente certains inconvénients : la redissolution des précipités formés, une élimination des métaux difficiles pour les solutions polymétalliques, des interférences avec la charge ionique de la solution.

La précipitation par les sulfures peut sembler une bonne alternative et présente de nombreux avantages : une efficacité élevée d'élimination même pour des pH faibles, de faibles temps de séjour (réactivité importante) et des récupérations sélectives. De plus, vue la valeur des constantes de solubilités respectives des solides obtenus sont trois fois moins sujets à la lixiviation à un pH de 5 que les hydroxydes des mêmes métaux.

7.6.1.1 Données thermodynamiques

Produits de solubilité des sulfures :

En particulier pour les précipités sulfurés d'ions métalliques Me^{2+} , on a :

$$K_s = (Me^{2+})(S^{2-}) \quad (7.16)$$

où $()$ représente l'activité ionique.

TABLE 7.9: Produits de solubilité des sulfures courants à 25°C

Sulfure Métallique	Ks	
	Composant	Valeur
MnS	$Mn^{2+}; S^{2-}$	$2.8 \cdot 10^{-13}$
FeS	$Fe^{2+}; S^{2-}$	$4.9 \cdot 10^{-18}$
NiS	$Ni^{2+}; S^{2-}$	$2.8 \cdot 10^{-21}$
CoS	$Co^{2+}; S^{2-}$	$1.8 \cdot 10^{-22}$
ZnS	$Zn^{2+}; S^{2-}$	$8.9 \cdot 10^{-25}$
CdS	$Cd^{2+}; S^{2-}$	$7.1 \cdot 10^{-27}$
PbS	$Pb^{2+}; S^{2-}$	$9.3 \cdot 10^{-28}$
CuS	$Cu^{2+}; S^{2-}$	$8.9 \cdot 10^{-36}$

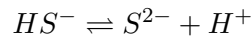
Dans la littérature, les valeurs des produits de solubilité ne sont pas systématiquement mesurées expérimentalement mais recalculées à partir de données thermodynamiques. Le tableau 7.9 présente les produits de solubilité des sulfures les plus courants pour 25°C.

Constantes de dissociation de H_2S :

L'hydrogène sulfuré en solution étant un diacide fort, deux équilibres doivent être pris en compte pour l'estimation de l'activité de S^{2-} :

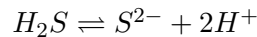


$$K_1 = \frac{[HS^-][H^+]}{[H_2S]} = 10^{-7}$$



$$K_2 = \frac{[S^{2-}][H^+]}{[HS^-]} = 10^{-12,9}$$

La réaction globale, mettant en relation la concentration de H_2S en fonction de pH :



$$K_3 = \frac{[S^{2-}][H^+]^2}{[H_2S]} = K_1 \cdot K_2 \approx 10^{-20}$$

d'où

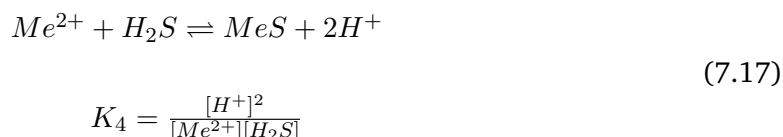
$$[S^{2-}] \cdot 10^{-2pH} = [H_2S] \cdot 10^{-20}$$

Dans les conditions normale de température et de pression pour une solution saturée en H_2S , on a $[H_2S] = 0,1 \text{ mol/L}$.

Le diagramme de prédominance des espèces H_2S et HS^- en fonction du pH est donné à la figure 7.41.

Diagrammes de précipitation de quelques sulfures métalliques :

En décrivant la précipitation des métaux divalents avec du sulfure d'hydrogène par la réaction suivante :



les concentrations en ion métallique , en solution à l'équilibre peuvent être exprimées en fonction du pH pour une pression partielle de H_2S fixe :

$$-\log[Me^{2+}] = 2pH + \log K_4 + \log[H_2S]$$

A partir de l'ensemble des équilibres définis , il est possible de tracer des diagrammes de précipitation des sulfures. La figure 7.42 présente un diagramme construit à 25°C, pour une pression de H_2S de 1 atm. Les diagrammes d'équilibres qui vont être présentés dans cette partie de l'étude ont été réalisés à l'aide d'un logiciel libre *Medusa-Hydra*, dédié aux calculs des diagrammes des équilibres chimiques.

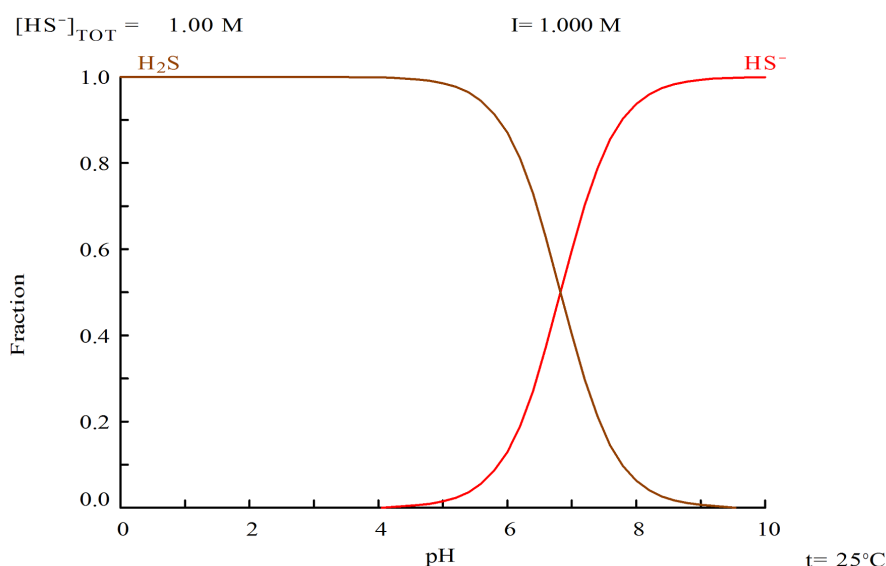


FIGURE 7.41: Diagramme de prédominance de H_2S en fonction du pH

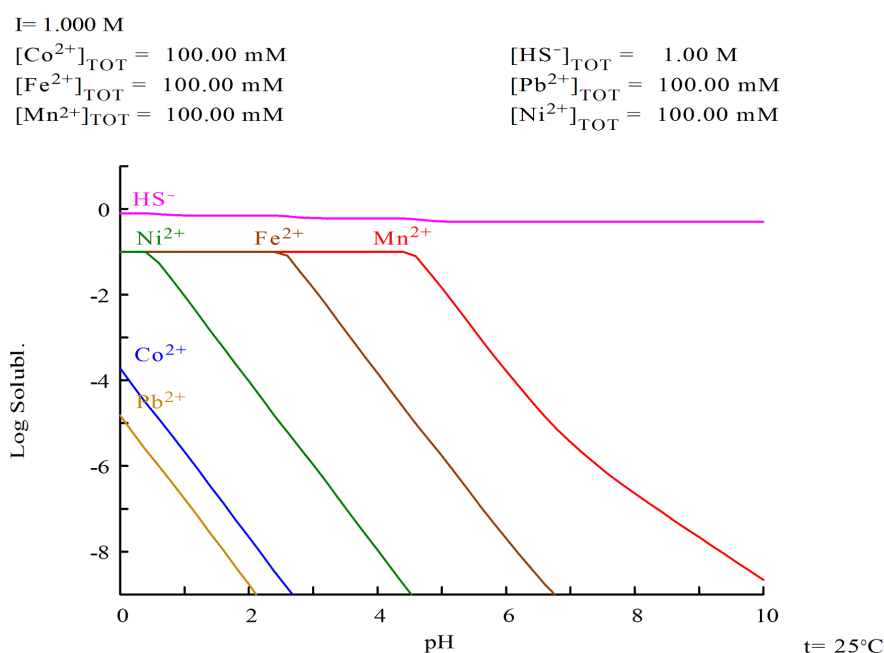


FIGURE 7.42: Solubilités des sulfures métalliques en fonction du pH avec $[\text{NaHS}] = 1 \text{ mol/L}$

7.6.1.2 Essai de précipitation du manganèse par HS^-

L'objectif de cet essai est de déterminer la quantité de NaHS nécessaire qu'il faut introduire dans une solution à un titre donné, pour précipiter la totalité de manganèse. D'après les diagrammes d'équilibres 7.45 et 7.44, tracés selon les conditions de concentration du manganèse et de HS^- dans la solution, on peut déduire que les pH qui correspondent au début et à la fin de précipitation sont respectivement 4, 7 et 6.

Le montage expérimental avec lequel on a réalisé les essais de précipitation du manganèse est présenté à la figure 7.43. On a utilisé un ballon tricol à titre de réacteur de 500 mL, parfaitement étanche. Une solution de NaHS préparée à 50%, introduite graduellement par une burette graduée. Un agitateur magnétique a été utilisé pour assurer l'homogénéisation du milieu. Une solution acide de H_2SO_4 (à 1 mol/L) est introduite par burette selon le besoin pour réajuster le pH dans la gamme de précipitation. L'ensemble du montage est placé sous extracteur de gaz pour canaliser les émanations éventuelles de H_2S .



FIGURE 7.43: Montage expérimental pour les essais de précipitation de MnS par HS^-

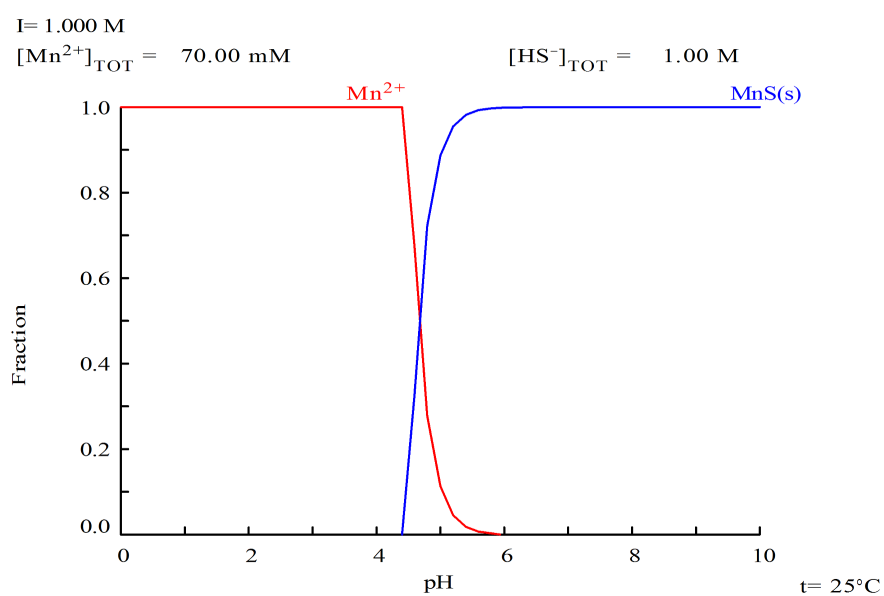


FIGURE 7.44: Diagramme d'équilibre de Mn^{2+} en fonction du pH avec $[NaHS] = 1 \text{ mol/L}$

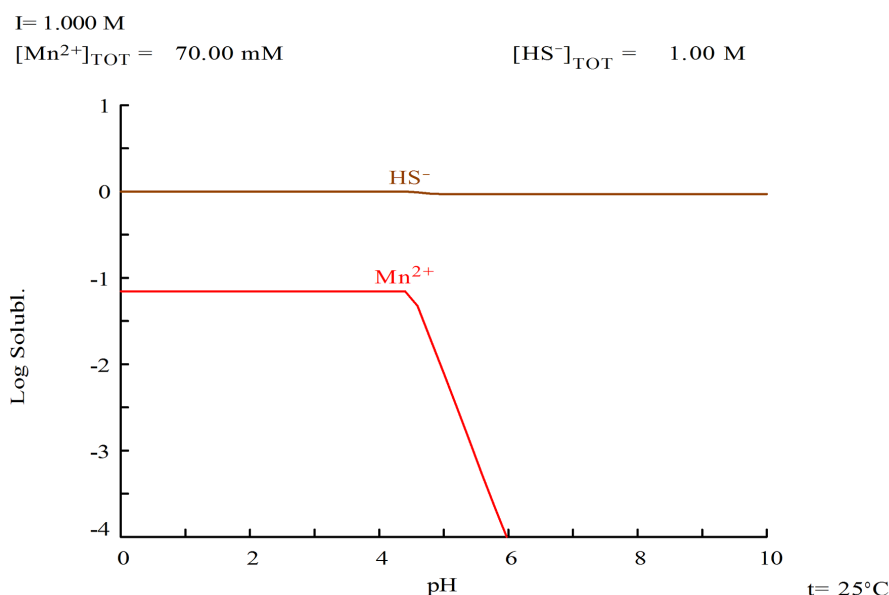


FIGURE 7.45: Variation de la concentration de Mn^{2+} en fonction du pH avec $[\text{NaHS}] = 1 \text{ mol/L}$

Les résultats des essais de précipitation sont donnés à la figure 7.46. Ils montrent effectivement qu'on a la formation de MnS par précipitation de manière quantitative, et que la formation de ce précipité est d'autant plus importante que la quantité de HS^- introduite est grande. Selon ces résultats, une précipitation totale du manganèse sous forme de MnS est obtenue pour une quantité de HS^- introduite dans la solution correspondant à 1 mol/L .

Le produit ainsi obtenu est récupéré par filtration, lavé à l'eau distillée et séché à l'étuve à une température de 60°C pendant 24 heures. L'analyse par spectrométrie de fluorescence des rayons X (FX) effectué sur le produit obtenu, révèle une pureté élevée de 97,8% en MnS , calculée à la base de la teneur en manganèse. Le résultat de cette analyse chimique élémentaire est donné au tableau 7.10.

TABLE 7.10: Résultats d'analyse chimique du précipité formé par NaHS

éléments	S	Ca	Mn	Fe
%	36.9 ± 0.2	N.D	61.8 ± 0.3	N.D

N.D : Non détecté

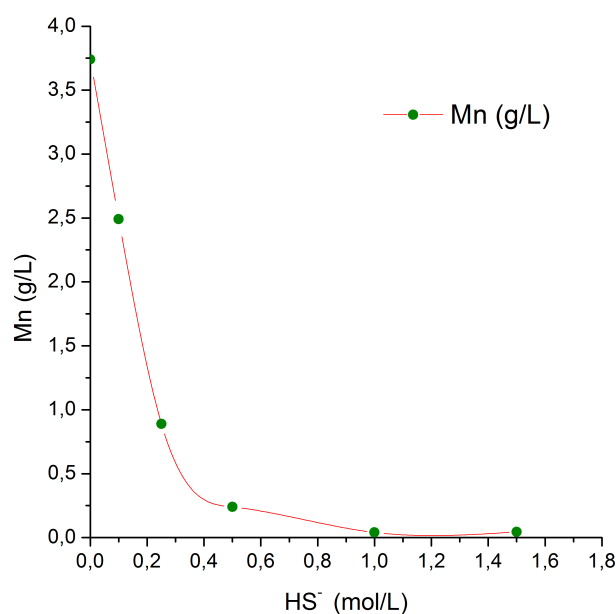
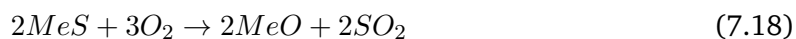


FIGURE 7.46: Résultats des essais de précipitation de Mn^{2+} à différente concentration de HS^-

7.6.2 Préparation du dioxyde de manganèse MnO_2

À partir de MnS obtenu précédemment, on procède à une désulfuration par un grillage oxydant pour préparer le dioxyde de manganèse avec une qualité de pureté élevée. Cette opération est réalisée en présence d'air ; elle permet en principe de désulfurer presque totalement le sulfure de manganèse par la formation d'oxydes et le dioxyde de soufre.

Selon la littérature [129, 130], la désulfuration par l'oxygène s'applique au grillage des concentrés. Les sulfures métalliques ont un comportement de combustibles, donnant avec l'oxygène des réactions complètes, fortement exothermiques, avec diminution du volume gazeux suivant la réaction 7.18 par la formation de SO_2 , qui est la somme des réactions 7.19 et 7.20 :



L'opération de désulfuration de MnS a été menée dans un four à moufle en présence de l'air à différente température. Les produits obtenus après grillage pendant 2 heures sont analysés par Diffraction des Rayons X (DRX). Les résultats montrent qu'il y a un réarrangement

de la structure qui évolue depuis un état partiellement amorphe à 400°C vers une forme assez ordonnée à la température de 800°C, comme le montre clairement les diffractogrammes à la figure 7.48.

Au-delà de cette température, il faut dire qu'il y a un fort risque d'aller vers une réduction de MnO_2 par une première perte d'oxygène et s'éloigner ainsi par ce fait de l'objectif qui est l'obtention du dioxyde de manganèse [131].

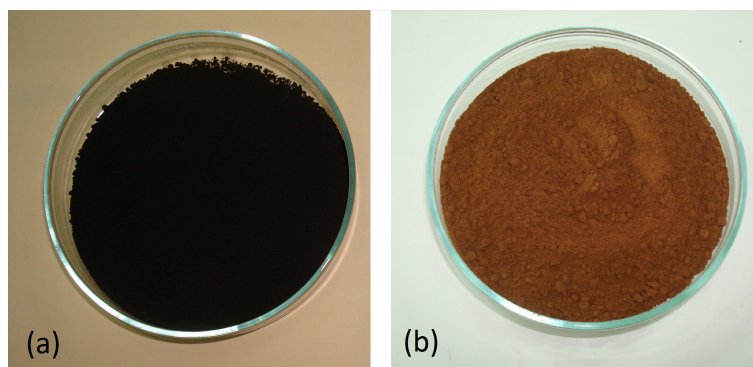


FIGURE 7.47: MnO_2 synthétisé par grillage de MnS à 800°C (a); MnS préparé par précipitation du manganèse par $NaHS$ (b)

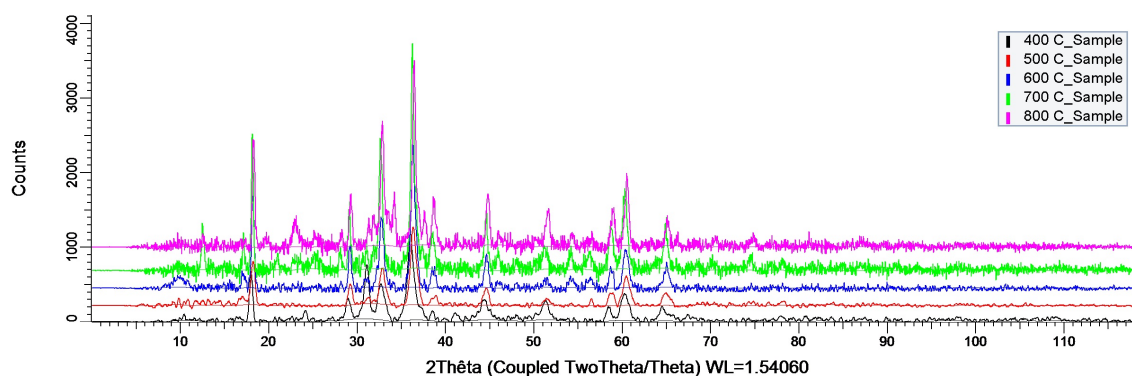


FIGURE 7.48: Diffractogrammes des produits obtenus après grillage à différentes températures

7.6.3 Préparation du sulfate de manganèse $MnSO_4$

La préparation du sulfate de manganèse d'une grande pureté a été réalisée par évapo-cristallisation d'une solution de manganèse préparée à cet effet. la solution de sulfate de manganèse a été obtenue par dissolution de MnO_2 synthétique obtenu précédemment par grillage. la réaction de dissolution a été menée dans les conditions stœchiométriques

TABLE 7.11: Résultats d'analyse du produit obtenu par évapo-cristallisation

éléments	S	Mn	H_2O
%	$18,3 \pm 0.1$	$28,9 \pm 0.1$	19,2*

*valeur calculée

FIGURE 7.49: Sulfate de manganèse préparé par évapo-cristallisation $MnSO_4 \cdot 2H_2O$

et optimales, déjà établie au niveau du chapitre 6. Le choix d'utiliser l'acide oxalique comme agent réducteur est guidé par le fait d'éviter essentiellement l'introduction de nouvelle source d'éléments nuisibles dans la solution (exemple Na et K).

À la saturation le produit est récupéré de la solution et séché à l'étuve à $60^\circ C$ pendant 2 heures, puis caractérisé par spectrométrie de fluorescence des rayons X (FX). Les résultats d'analyse donnés au tableau 7.11, montrent qu'on a pu aboutir à la préparation d'un sel de manganèse d'une qualité supérieure, dont la pureté atteint 98% environ.

7.7 Conclusion

L'examen de l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette phase de l'étude montre que la lixiviation des résidus miniers par les margines en milieu acide sulfurique peut être effectuée en opérant dans les conditions optimales suivantes :

- 90 à 100 g/L pour le rapport solide/liquide
- 3 mol/L pour H_2SO_4
- margines dans la gamme 23 – 25 g/L DCO
- une granulométrie $< 630 \mu m$

En effet, l'essai réalisé dans ces conditions pour un temps de contact 3h et sous une température de lixiviation de $60^\circ C$, a donné les résultats consignés dans le Tableau 7.8, avec une perte en poids de l'échantillon initial de 38%. On peut déduire de ces résultats que le résidu solide de lixiviation s'est enrichi en SiO_2 , en Fe_2O_3 et Al_2O_3 .

L'essai dans les conditions optimales a enregistré un rendement moyen d'extraction du

manganèse de 48.6% , accompagné d'un abattement de la DCO au-dessus de 40%.

L'analyse par Diffraction des Rayons X, figure 7.33, montre surtout la présence de la silice (SiO_2) et de l'alumine (Al_2O_3). D'autres phases sont également identifiées en quantités relativement moyennes, voire faibles, comme : Fe_2O_3 , MnO et CaO .

Les principales phases qui ont réagi lors de la lixiviation sont surtout celles qui contiennent du manganèse, ainsi que partiellement certaines phases de calcium et de fer. On peut donc conclure à cet effet que : bien que le taux de dissolution du manganèse n'a pas été suffisamment élevé sous les conditions opératoires retenues, l'opération de lixiviation par les margines a été assez sélective puisque la réaction de dissolution n'a affecté de manière bien marquée que les phases minérales porteuses du manganèse $Mn(IV)$.

Nous pouvons affirmer par ailleurs que dans le cadre de l'analyse cinétique menée dans ce chapitre, les résultats du modèle à cœur rétrécissant proposé ici (modèle cinétique mixte) sont assez cohérents avec les présuppositions et les discussions qui ont été faites au début concernant l'allure et le profil des courbes cinétiques obtenues.

La cinétique de la réaction de dissolution de la pyrolusite par les margines a été décrite convenablement par un modèle semi-empirique avec double limitation d'ordre chimique et diffusionnelle au niveau de la surface de la particule. L'ordre cinétique partiel des réactifs mises en jeu a été également déterminé ainsi que la valeur de l'énergie d'activation E_a qui accompagne le processus de dissolution en question.

L'expression du modèle ainsi obtenu en fonction des facteurs et des paramètres cinétiques ajustés est la suivante :

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} + 0,55[1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha)] = \frac{0,0035}{r_0^{1,16}} [H_2SO_4]^{1,17} DCO^{0,48} . \exp\left(-\frac{30\,701}{RT}\right) . t$$

La récupération sélective du manganèse à partir du lixiviat préparé dans les conditions de marche définies optimales, a été possible grâce aux diagrammes d'équilibres chimiques respectifs. Ces diagrammes ont été calculés et tracés selon une composition proche du mélange réel.

Une neutralisation à la chaux nous a permis d'aboutir à une solution exempte de tout éléments nuisible qui risque de gêner l'extraction du manganèse à l'état pur. L'estimation de la quantité de HS^- nécessaire à la précipitation totale du manganèse dans la gamme de pH appropriée et à un titre donné de la solution a été déterminée.

D'après les analyses effectuées sur le produit préparé, le sulfure de manganèse MnS ainsi obtenu présente en effet une pureté très élevée qui atteint d'après les résultats 98% environ. Par la suite, tous les produits de synthèse qui vont être préparés à partir de ce même produit, on a remarqué que ces produits montrent également ce même niveau de pureté.

En prenant en compte les résultats de chacune des étapes de traitement étudiées, on propose donc le schéma de principe suivants :

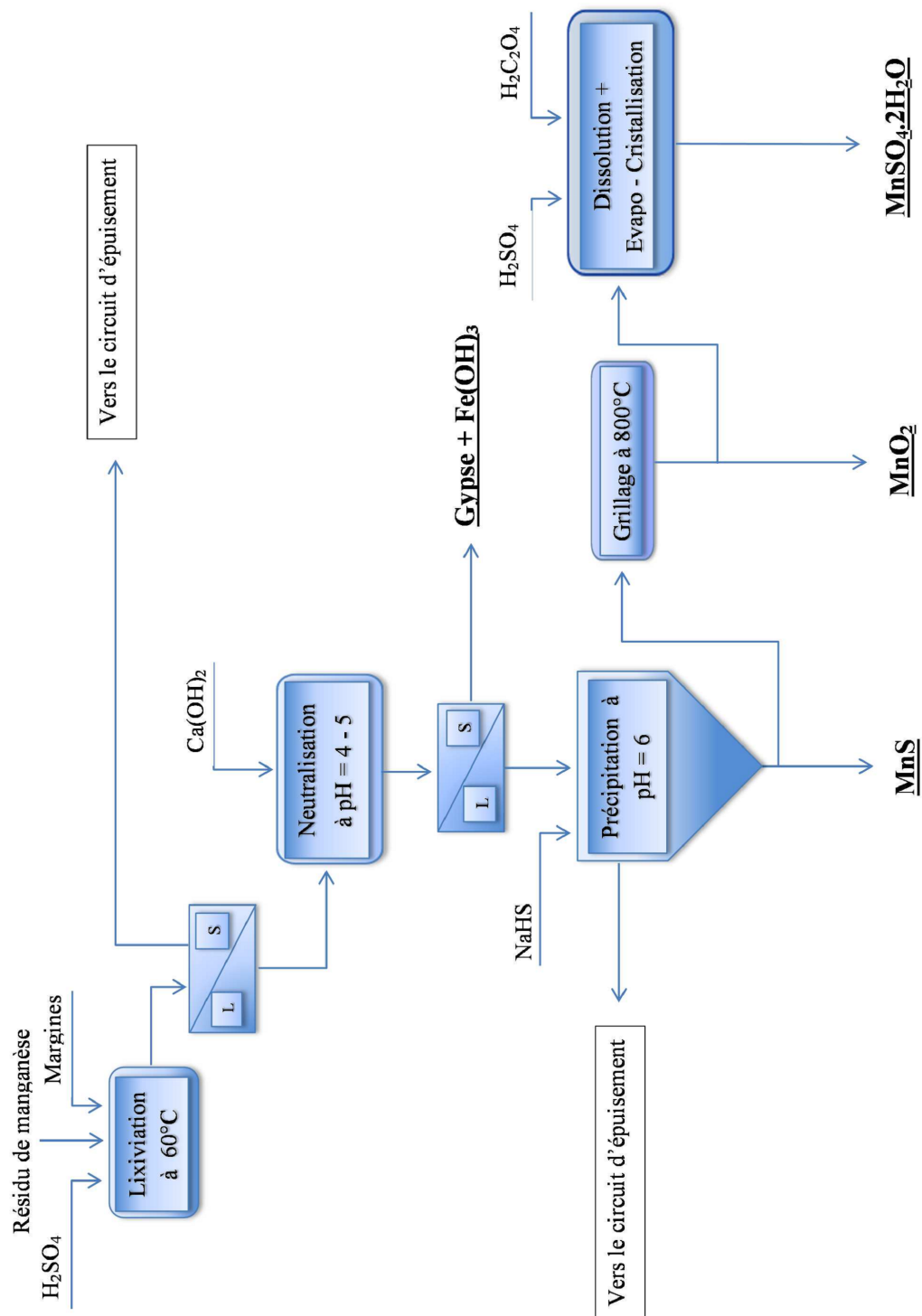


FIGURE 7.50: Schéma de principe pour la récupération du manganèse à partir des résidus miniers

Chapitre 8

Mise au point d'une électrode modifiée de type Pt/MnO_2

8.1 Introduction

Cette étude porte sur l'élaboration d'une anode en matériau de type "*Pt/(oxyde de manganèse)*" ayant les propriétés nécessaires pour électrogénérer des espèces actives permettant la minéralisation de la matière organique réfractaires dissoutes. Le dépôt a été réalisé par voie électrochimique dans une solution de sulfate de manganèse préparé précédemment au chapitre 7.

La réactivité de l'électrode Pt/MnO_2 pour la réaction de dégagement d'oxygène a été caractérisée par des réactions d'électrolyse et par voltamétrie cyclique (CV). Cette étude a été complétée par une analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) en vue d'avoir plus d'information sur la microstructure de ces oxydes formés et par conséquent fournir les bases nécessaires à une interprétation électrochimique plus appropriée.

Au niveau de la littérature, la sélection du matériau constitutif de l'anode représente un obstacle sérieux au développement de nombreux procédés électrochimiques. En effet, l'anode doit présenter une bonne conductivité électrique de manière à limiter la chute de potentiel lors du passage du courant et la consommation énergétique, ainsi qu'une grande stabilité chimique afin de limiter les coûts liés à sa dégradation, sans négliger pour autant ses propriétés électrocatalytiques.

Actuellement, les anodes remplissant au mieux ces impératifs sont des électrodes présentant une surface d'oxyde d'étain (IV) [132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139], de dioxyde de plomb (IV) [135, 136, 138, 140, 141, 142] ou le diamant synthétique [141, 143]. Cependant, la durée de vie de ces anodes qui sous certaines conditions ne dépasse pas parfois une dizaine d'heures pose un réel problème industriel, en plus des contraintes d'ordres économiques et environnementales relatives à l'application de certains matériaux.

Le bleu de méthylène (BM) est la molécule modèle que nous allons utilisé pour mettre

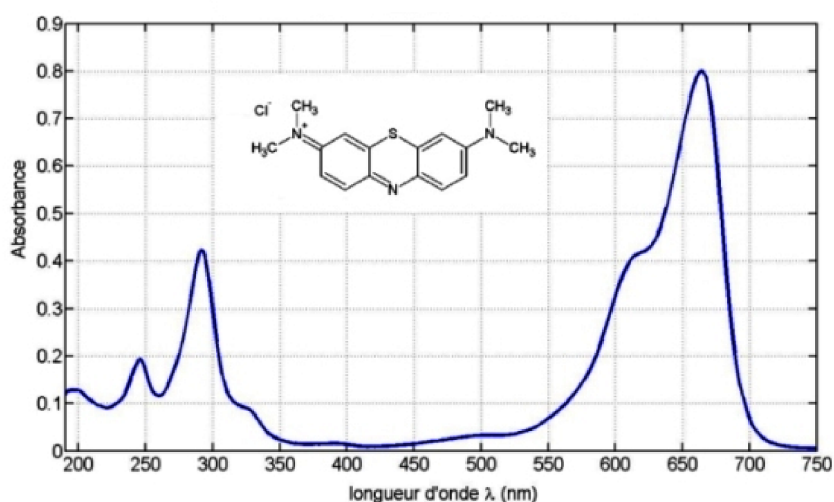


FIGURE 8.1: Spectre d'absorption UV-Visible du bleu de méthylène

en évidence le comportement électro-catalytique de l'anode Pt/MnO_2 élaborée. Cette molécule fait partie des colorants organiques les plus couramment utilisés dans la teinture du coton, du bois et de la soie. sa formule est $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 2H_2O$ et sa masse molaire est de $355,85 \text{ g/mol}$. Son spectre visible est donné par la figure 8.1.

Ces colorants organiques synthétiques sont des composés difficiles voir impossible à éliminer par dégradation biologique naturelle [144]. Cette persistance est principalement liée à la présence de cycles aromatiques, de doubles liaisons, de substituants aromatiques et plus particulièrement les substituants halogénés. Ces substances colorantes, du fait de leur caractère lipophile, ont tendance à s'accumuler dans les tissus adipeux des animaux et se retrouver ainsi dans la chaîne alimentaire. Dans ce cas, la destruction de ce genre de composés organiques par voie électrochimique semble être une solution prometteuse.

8.2 Préparation de l'anode Pt/MnO_2

8.2.1 Électrodéposition de MnO_2

L'électrochimie est une méthode adaptée pour former des films minces adhérents, bien cristallisés et très homogènes sur de grandes surfaces, avec un contrôle précis de la quantité et/ou de l'épaisseur de la couche [145]. Les conditions expérimentales sont en général très douces car l'électrodépôt peut être fait dans des solutions aqueuses à température ambiante sur de courtes durées. Aucun post-traitement n'est généralement nécessaire et il est possible de coupler des techniques d'analyse in situ pour suivre la formation du solide, [146]. De nombreux composés peuvent être synthétisés selon ce procédé : des semi conducteurs [147], et des principaux composés du fer [148, 145, 149].

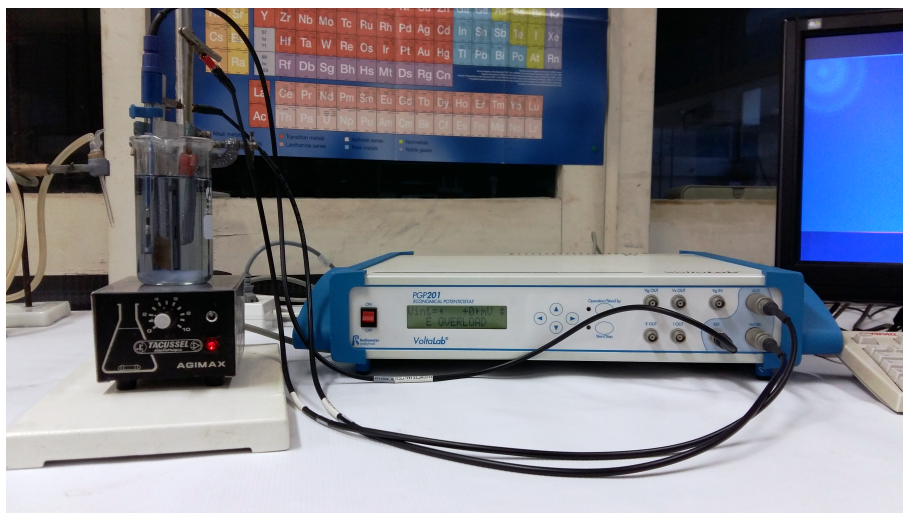


FIGURE 8.2: Montage électrochimique utilisé pour l'étude de l'anode Pt/MnO_2

L'électrodépôt de l'oxyde de manganèse a été réalisée dans un bêcher de 250 mL avec comme électrodes auxiliaire, de référence et de travail respectivement : une plaque d'acier inox de type 18/10, $Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_4$ saturé (électrode REF621 Radiometer Analytical, $E = 0,651\text{ V}/ENH$) et une plaque de platine de forme ondulée sur laquelle on réalise le dépôt d'oxyde de manganèse (MnO_2) (dimensions $30\text{ mm} \times 60\text{ mm}$) (Fig. 8.4).

Les trois électrodes (auxiliaire, de travail et de référence) ont été reliées à un potentiostat/galvanostat (VoltaLab 21) piloté par un ordinateur utilisant le logiciel *VoltaMaster 4* (voir figure 8.2).

Pour réaliser la synthèse électrochimique nous avons retenu les conditions expérimentales de synthèse suivantes : $[MnSO_4] = 10^{-2}\text{ mol/L}$, $[Na_2SO_4] = 10^{-1}\text{ mol/L}$, $pH \approx 1$ (ajusté par H_2SO_4), Surface de l'anode de platine $S_{Pt} = 15\text{ cm}^2$, volume de solution = 200 mL , agitation de la solution fixée à 250 tr/mn , température ambiante, $I = 60\text{ mA}$.

Dans ces conditions, dès l'imposition du courant, un potentiel d'oxydation est obtenu et conjointement, on observe visuellement le brunissement du substrat (plaque de platine). Au cours de la synthèse, on constate une légère augmentation du potentiel avec le temps mais son intensité reste tout de même importante (de l'ordre de 2.1 V) (Fig. 8.3). Il est vraisemblable que le substrat devient de moins en moins conducteur à cause de la formation du solide ce qui provoque une légère croissance du potentiel.

A la fin de la synthèse, un solide noir (oxyde de manganèse), homogène et très adhérent est présent sur l'électrode de travail. Ce solide est rincé à l'eau distillée à sa sortie de la cellule électrochimique dans le but d'éviter un dépôt de sel ($MnSO_4$) à sa surface, puis il est séché à l'air à température ambiante.

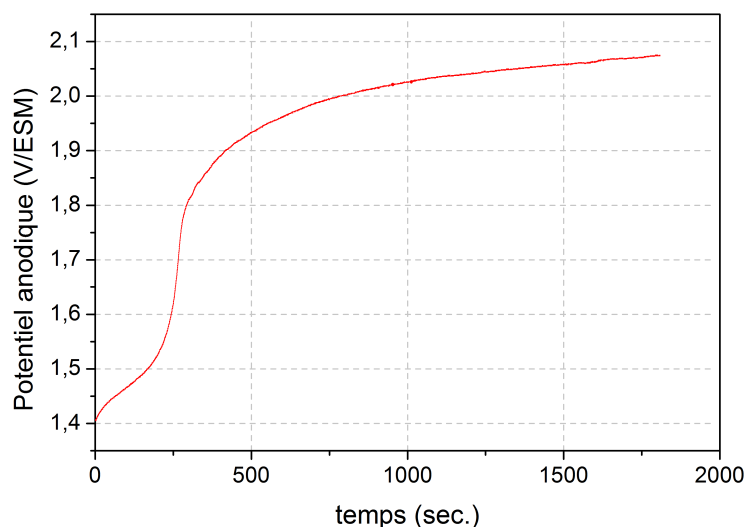


FIGURE 8.3: Courbe $E = f(t)$ obtenue au cours de l'électrodépôt de l'oxyde de manganèse; $[MnSO_4] = 10^{-2} mol/L$; $[Na_2SO_4] = 10^{-1} mol/L$, $pH \approx 1$; agitation de la solution : 250 tr/mn; $I = 60 mA$; $S = 15 cm^2$; température ambiante

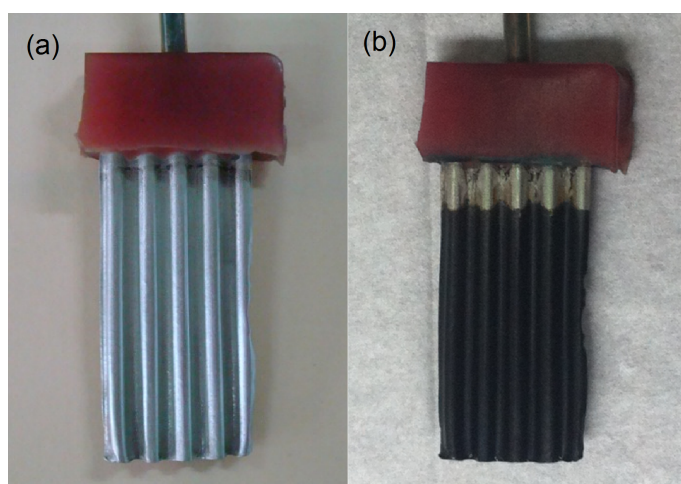


FIGURE 8.4: Plaque de platine avant (a) et après (b) l'électrodépôt de l'oxyde manganèse

8.2.2 Caractérisation physicochimique

La structure de la couche formée par électrodépôt a été analysée par diffraction des rayons X (DRX). Le diffractogramme donné à la figure 8.5 montre que la couche d'oxyde de manganèse formé au niveau de l'anode présente une structure bien ordonnée, caractérisée par la présence de pics de diffraction bien résolus. Ces pics de diffraction observés à $2\theta = 37,5, 42,5, 55, 60$ et 67 sont attribués aux plans (101), (111), (211), (220) et (310) qui correspondent à la structure cristalline ($\delta - MnO_2$).

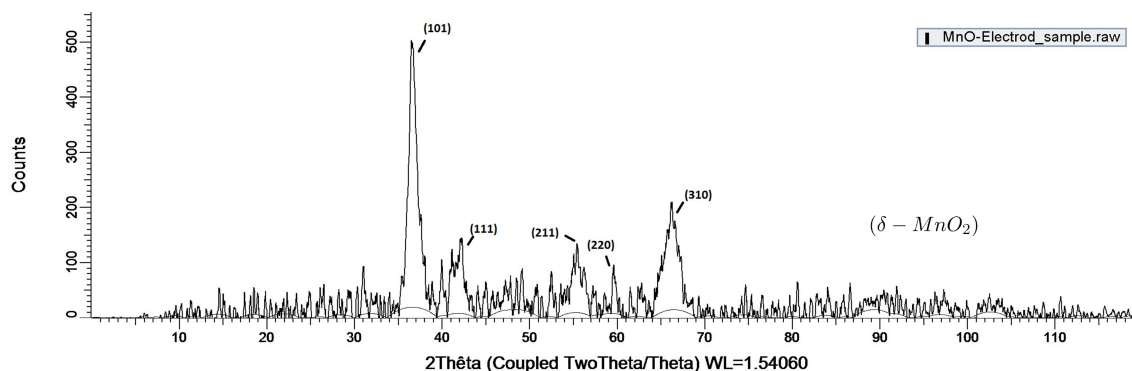


FIGURE 8.5: Diffractogramme du dépôt anodique formé

8.2.3 Analyse Electrochimique de la Couche Anodique

L'analyse du comportement électrochimique du dépôt anodique formé, a été réalisée par voltampérométrie cyclique dans une solution contenant de l'électrolyte support (Na_2SO_4 0,1M) sans et en présence de bleu de méthylène (BM).

Les voltamogrammes cycliques sur les deux anodes Pt et modifiée Pt/MnO_2 , en présence de l'électrolyte support, montrent au niveau de la figure 8.6 que l'électrode Pt/MnO_2 présente des courants de fond plus grands que l'électrode Pt et que la région de potentiel où pourrait se produire l'oxydation est plus large, situation désirée pour les processus d'oxydation, ainsi le potentiel de dégagement d'oxygène passe de 1,25 V pour l'anode de Pt à 1,50 V pour celle modifiée.

L'allure des voltamogrammes cycliques n'a pas été modifiée en présence de BM par rapport l'électrolyte support seul, ce qui suggère à dire que l'oxydation du BM se produit vraisemblablement dans la région du potentiel de déchargement de l'oxygène et que à cet effet l'oxydation directe du BM n'a pas eu lieu au niveau de la composition électrochimique étudiée (Fig. 8.7).

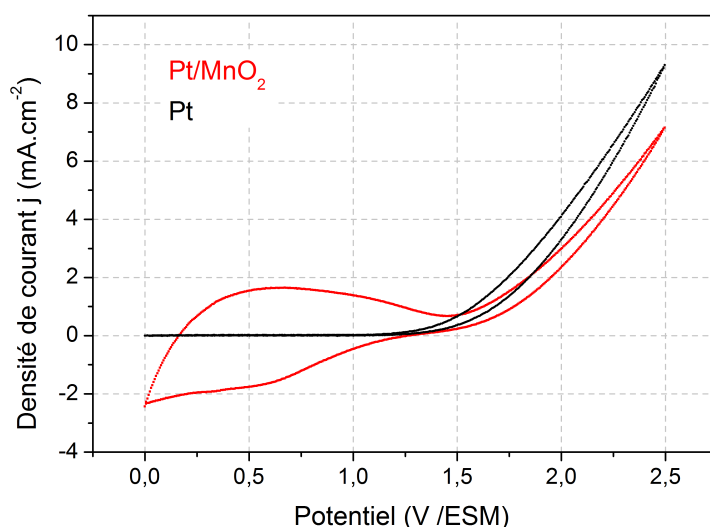


FIGURE 8.6: Courbes de polarisation des anodes Pt/MnO_2 et Pt (vitesse de balayage : 10 mV/s) sous les conditions : $[Na_2SO_4] = 0,1\text{ mole/L}$, $pH = 6 - 7$, Vitesse d'agitation = 250 tr/min

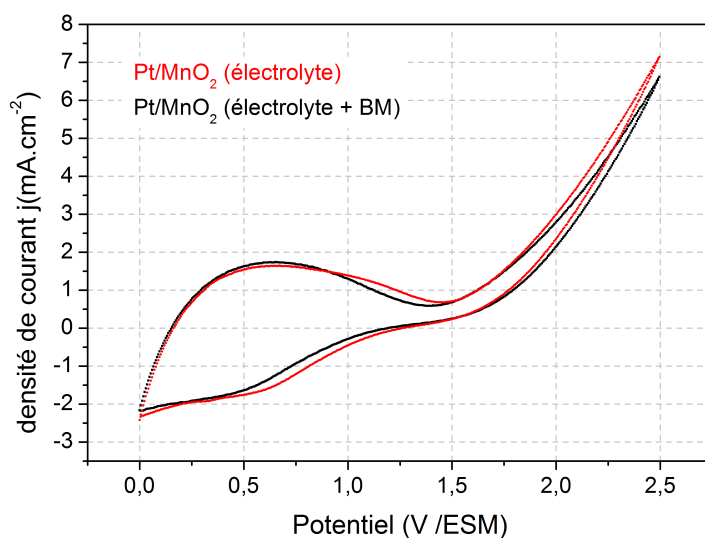
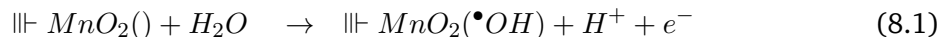


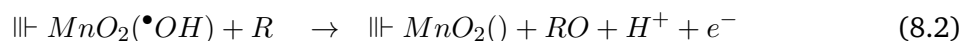
FIGURE 8.7: Courbes de polarisation de Pt/MnO_2 en présence et en absence de BM (vitesse de balayage : 10 mV/s), concentration de MB : 40 mg/L , électrolyte support : $[Na_2SO_4] = 0,1\text{ mol/L}$, $pH = 6 - 7$; Vitesse d'agitation = 250 tr/min

Selon COMNINELLIS (1994) [132], la nature du matériau d'anode influence de manière significative la sélectivité et l'efficacité du processus d'oxydation directe. À ce propos, deux types d'électrode anodiques peuvent être distingués : les électrodes dites « actives » et celles dites « non actives ». Dans les deux cas, la première réaction qui intervient lors du processus

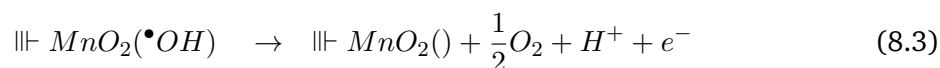
d'oxydation directe est celle qui correspond à l'oxydation de molécules d'eau (décharge anodique de l'eau) conduisant à la formation de radicaux hydroxyles adsorbés à la surface de l'anode ($\text{|||} MnO_2$) selon la réaction 8.1.



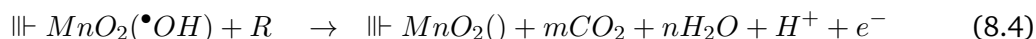
En utilisant ce type d'anodes, le couple redox ($\text{|||} MnO_2(\bullet OH)/\text{|||} MnO_2()$) agit comme un médiateur/intermédiaire dans l'oxydation des composés organiques R (présent dans la phase aqueuse) suivant la réaction 8.2.



Cette réaction est en compétition avec la réaction secondaire de formation d'oxygène, laquelle est due à la décomposition du complexe $\text{|||} MnO_2(\bullet OH)$ suivant la réaction 8.3.



Il est à noter que la réaction oxydante avec la surface du couple redox $Oxyde(\bullet OH)/Oxyde$ est bien plus sélective que la réaction impliquant directement les radicaux hydroxyles [150, 151]. En revanche, avec les électrodes non-actives, peu d'interactions existent entre les radicaux hydroxyles et la surface, ainsi l'oxydation des composés organiques est régit par les radicaux hydroxyles et peut résulter des réactions totalement oxydantes tel que décrit dans l'équation suivante :



En règle générale, plus l'interaction avec la surface est faible et plus la réactivité de l'anode pour l'oxydation de composés organiques est forte. Les radicaux libres générés exclusivement sur les électrodes anodiques peuvent réagir avec les doubles liaisons $-C = C-$ et attaquer les noyaux aromatiques, composants majeurs des composés organiques réfractaires.

8.3 Étude de la Cinétique de Dégradation

8.3.1 Méthodes Analytiques

Les paramètres analytiques qui vont nous permettre de suivre l'évolution de la dégradation du composé organique et d'analyser l'efficacité du procédé est ; la concentration en bleu de méthylène [BM] et la teneur en matière organique exprimée par la demande chimique en oxygène DCO. La mesure de la concentration du bleu de méthylène (BM) a été réalisée par absorptiométrie moléculaire à une longueur d'onde $\lambda = 662 \text{ nm}$. La demande chimique en oxygène (DCO) a été déterminée selon la méthode décrite précédemment au niveau du cha-

pitre 5. Les deux paramètres, [BM] et DCO ont été mesurés en utilisant un spectrophotomètre (Hach DR-5000).

8.3.2 Effet de la densité de courant

L'électro-oxydation du bleu de méthylène sur Pt/MnO_2 à $pH = 6 - 7$, à la concentration en Na_2SO_4 de $0,05 \text{ mol/L}$. La solution du bleu de méthylène est préparée à une concentration de 38 mg/L . Tout les essais d'électrolyse se sont déroulés à température ambiante.

Pour les densité de courant 7 et 10 mA.cm^{-2} , la dégradation du BM est presque totale au bout de 2h d'électrolyse comme le montre la figure 8.8. Alors que pour la densité de 3 mA.cm^{-2} , d'après la courbe cinétique le traitement reste incomplet.

Ce résultat est en accord avec la littérature[132, 143], puisque la vitesse d'oxydation d'une molécule organique augmente avec la densité de courant d'électrolyse. Cette élévation de la réactivité pourrait s'expliquer d'une part, par l'oxydation des intermédiaires formés aux densités élevées de courant et d'autre part par une catalyse accrue de la surface de l'anode, entraînant ainsi la formation d'oxygène aux potentiels correspondant à ces densités de courant.

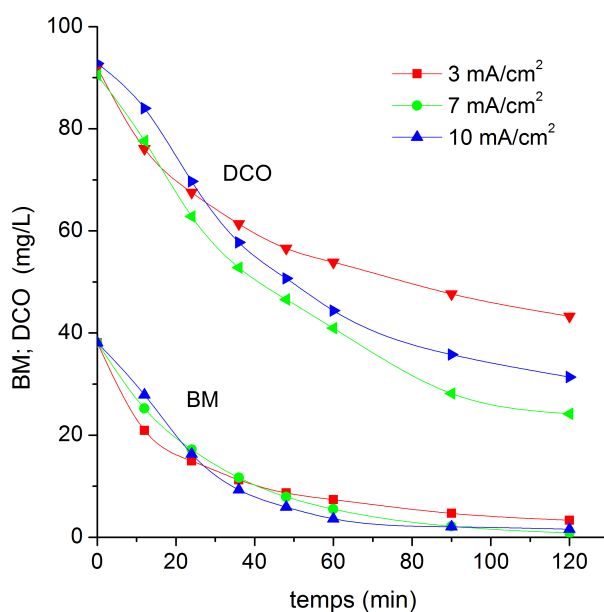


FIGURE 8.8: Effet de la densité de courant sur l'oxydation anodique du BM, sous les conditions : $[Na_2SO_4] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$; $pH = 6 - 7$; température ambiante

8.3.3 Effet de l'électrolyte de fond

La concentration en électrolyte jouent un rôle essentiel dans le passage de courant à travers la cellule électrochimique. Le passage du courant électrique à travers le milieu aqueux

se fait par conductivité ionique, c'est-à-dire que sous l'action du champ électrique généré entre les 2 électrodes, les espèces ioniques présentes en solution vont donc migrer vers les électrodes et induire ainsi des réactions d'oxydoréduction. La figure 8.9 donne la variation de la concentration en bleu de méthylène en fonction du temps.

Nous y observons que l'efficacité de l'électro-oxydation est indépendante de la concentration en sulfate de sodium pour autant que cette dernière ne soit pas supérieure à $0,3 \text{ mol/L}$. Cependant, pour une concentration d'électrolyte = $0,5 \text{ mol/L}$, on observe une diminution nette des vitesses de destruction du BM puisqu'il faut donner plus de temps pour arriver à des concentrations en BM similaires à celles obtenues avec un milieu moins conducteur.

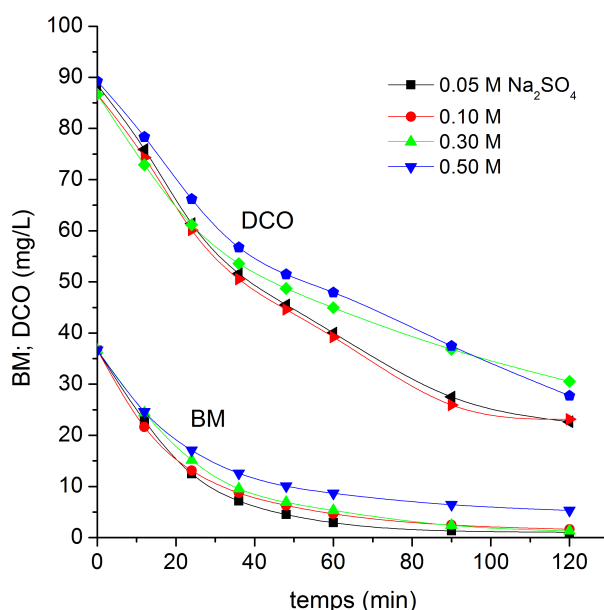


FIGURE 8.9: Effet de la concentration en électrolyte de fond sur oxydation anodique du BM, sous les conditions : $j = 7 \text{ mA.cm}^{-2}$; $pH = 6 - 7$; température ambiante

8.3.4 Effect du pH

Le pH initial de la solution a été vérifié et ajusté avant chaque essai d'électrolyse, la figure 8.10 illustre les résultats obtenus concernant l'effet du pH. On constate que les concentrations résiduelle concernant le MB et celles de la DCO diminuent rapidement au cours de l'opération d'électrolyse pour des solutions ayant des pH élevés (neutre à basique). Après 1 h d'électrolyse, le taux d'abattement de la DCO passe de 40 à 60%, si on augmente le pH de la solution de 3 à 7.

Au delà de la valeur de $pH = 7$, l'élimination du MB et de la DCO semble être légèrement affectée par le pH de la solution. Cela pourrait être dû au fait que l'augmentation du pH de la solution diminue le potentiel de dégagement d'oxygène et, par conséquent, favorise les réactions de formation de l'oxygène gazeux à la surface de l'anode ce qui a pour effet de

ralentir, voire empêcher la diffusion la matière organique vers L'anode [152, 153, 154].

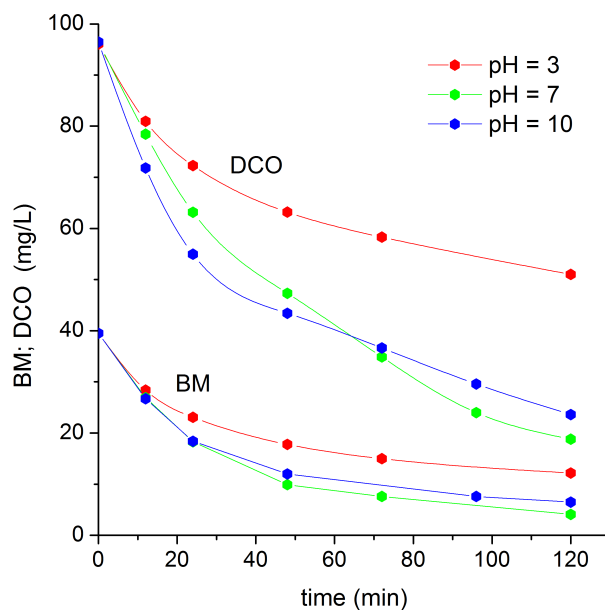


FIGURE 8.10: Effet du pH sur l'oxydation anodique du BM, sous les conditions : $j = 7 \text{ mA.cm}^{-2}$; $[Na_2SO_4] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$; température ambiante

8.3.5 Effet de la concentration initiale de BM

L'étude de l'influence de la concentration initiale de bleu de méthylène sur l'efficacité du traitement, montre que pour les conditions choisies de pH et de la conductivité de la solution, le taux d'abattement du BM diminue lorsque la concentration initiale augmente (figure 8.11). Cette chute est expliquée selon la littérature, par le fait qu'il y a formation d'un film polymère à l'interface oxyde/électrolyte aux fortes concentrations et qui a pour effet d'empêcher l'adsorption du réactif et/ou la désorption des produits de dégradation [155, 156]. De plus ce phénomène de passivation de l'électrode par ce film polymérique est plus prononcé sur les anodes de type oxyde.

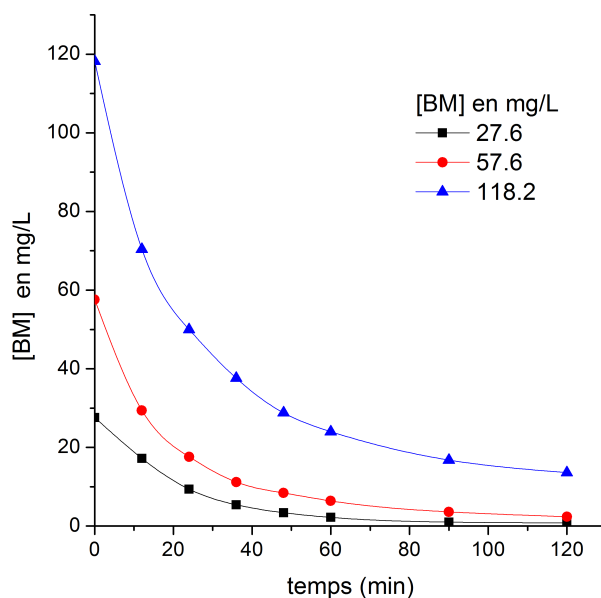


FIGURE 8.11: Effet de la concentration initiale sur la dégradation du BM, sous les conditions suivantes : $j = 7 \text{ mA.cm}^{-2}$; $[Na_2SO_4] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$; $pH = 6 - 7$; température ambiante

8.3.6 Effet de la température

La température de la solution d'électrolyse affecte le transfert des électrons et le taux de transfert de masse. Par conséquent, une augmentation de la température peut jouer un rôle dans l'augmentation du taux d'abattement de la DCO. La même explication a été proposée par certains travaux [157]. Par ailleurs, l'expression d'Arrhenius montre l'étroite relation entre la température de réaction et k_{app} la constante cinétique apparante de la réaction qui est exprimée comme suit :

$$k_{app} = A.exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

où :

A facteur pré-exponentiel

E_{app} énergie d'activation ($J.mol^{-1}$)

R constante des gaz parfait ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$)

T température absolue (K) .

La figure 8.12 montre que l'augmentation de la température améliore positivement l'électro-dégradation du bleu de méthylène. Une réduction rapide en DCO de la solution a été observée en travaillant à une température plus élevée ($50^\circ C$) . En terme d'énergie relativement au

système d'électrolyse, on a enregistré également une baisse remarquable en cout d'énergie de traitement, allant de 10 à 3,5 kWh lorsque la température varie de 25 à 50°C, permettant ainsi de réaliser un taux d'abattement en DCO de 70% en 1h.

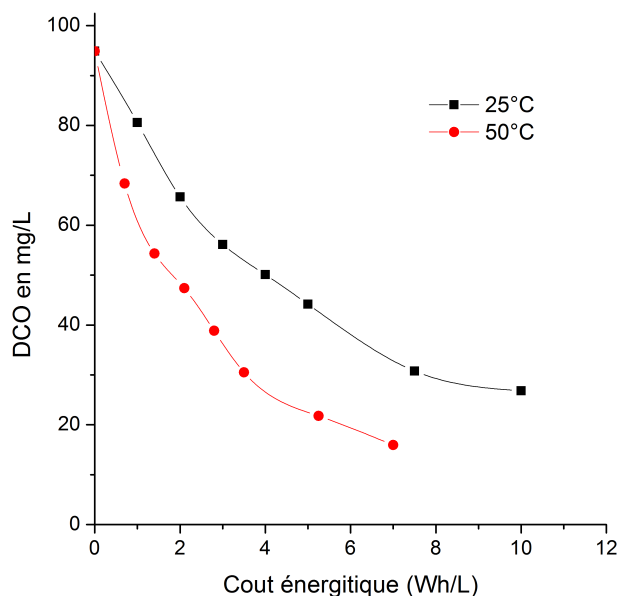


FIGURE 8.12: Effet de la température sur la minéralisation du BM, sous les conditions : $[BM] = 40 \text{ mg.L}^{-1}$; $j = 7 \text{ mA.cm}^{-2}$; $[Na_2SO_4] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$; $pH = 6 - 7$; température ambiante

8.4 Optimisation de la Dégradation du BM

Dans cette partie, nous allons étudier l'influence de trois paramètres à savoir : la densité de courant (x_1), la concentration en électrolyte de fond (x_2) et le pH de la solution (x_3) sur le taux d'abattement de la DCO et de la concentration du BM au cours de l'électrolyse par oxydation anodique sur l'électrode de Pt/MnO_2 . Nous avons adopté la méthodologie de recherche expérimentale selon l'approche de Box-Behnken (voir chapitre 4).

Les niveaux expérimentaux choisis pour les trois facteurs étudiés sont présentés dans le tableau 8.1.

On ajoute des points au centre du domaine d'étude. Le plan de Box-Behnken pour trois facteurs est largement décrit au chapitre 4. On a l'habitude d'ajouter des points d'expériences au centre du domaine d'étude, en général trois. Le plan de Box-Behnken pour 3 facteurs possède donc $12+3$ essais, soit 15 essais, on obtient ainsi un plan qui répond au critère de presque-orthogonalité.

La réponse expérimentale (Y) associée au plan factoriel (pour les trois facteurs) est représenté par un modèle polynomial quadratique avec interaction. Le rendement d'élimination de la matière organique exprimée par $DCO\%$ et le taux de dégradation du bleu de

méthylène exprimé par $BM\%$ sont ainsi déduit par l'expression suivante :

$$Y\% = 100 \times \frac{Y_i - Y_{120}}{Y_i}$$

Où Y_i désigne la valeur de la fonction réponse initiale et par Y_{120} celle qui correspond à sa valeur après 120 minutes de traitement par électrolyse.

Les résultats des expériences du plan de factoriel sont représentés dans le tableau 8.2 qui montre les combinaisons statistiques des variables indépendantes x_1 (densité de courant), x_2 (concentration en électrolyte), x_3 (pH), avec les rendements observés (mesurés) et prédits de la fonction réponse après 120 minutes d'électrolyse.

La réalisation de la conception expérimentale a été effectuée par le logiciel de statistique R à package dédié aux plans d'expériences (*RcmdrPlugin.DoE*). Le modèle quadratique utilisé pour relier la fonction réponse expérimentale aux facteurs étudiés est de la forme :

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=2}^3 \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (8.5)$$

Avec :

Y : fonction réponse expérimentale ;

β_i : estimation de l'effet principal du facteur i pour la réponse Y ;

β_{ii} : estimation de l'effet du second ordre du facteur i pour la réponse Y ;

β_{ij} : estimation de l'effet d'interaction entre le facteur i et le facteur j pour la réponse Y .

Le calcul des coefficients du modèle se fait par la méthode des moindres carrées selon la formule :

$$\beta = (X^t \cdot X)^{-1} \cdot X^t \cdot R$$

Avec :

β : vecteur d'estimation des coefficients ;

X : matrice du modèle ;

X^t : matrice transposée de la matrice du modèle A ;

R : vecteur des résultats expérimentaux.

D'après les résultats trouvés, les expressions du modèle relatives aux deux fonctions réponse $DCO\%$ et $BM\%$ calculées par le logiciel de statistique R, sont comme suit :

$$\begin{aligned} DCO\% = & 60,2 + 2,21x_1 + 4,17x_2 + 12,5x_3 \\ & + 4,33x_1^2 + 5,14x_2^2 - 10,9x_3^2 \\ & - 1,17x_1x_2 - 3,09x_1x_3 - 6,86x_2x_3 \end{aligned} \quad (8.6)$$

$$\begin{aligned}
 BM\% = & 84,5 + 2,12x_1 + 3,82x_2 + 11,5x_3 \\
 & + 3,44x_1^2 + 4,01x_2^2 - 10,1x_3^2 \\
 & - 1,39x_1x_2 - 3,28x_1x_3 - 6,61x_2x_3
 \end{aligned} \tag{8.7}$$

TABLE 8.1: Codage des niveaux des facteurs choisis

Facteurs	Symbole	Niveaux codés des facteurs		
		Bas	Centre	Haut
		-1	0	+1
$j \text{ (mA.cm}^{-2}\text{)}$	x_1	3	5	7
$[Na_2SO_4] \text{ (mol/L)}$	x_2	0,1	0,2	0,3
pH	x_3	2	5,5	9

TABLE 8.2: Matrice expérimentale à quatre facteurs codés avec résultats expérimentaux

N° du test	Niveaux codés des variables			Réponses %			
	x_1	x_2	x_3	DCO%		MB%	
				Mesuré	Calculé	Mesuré	Calculé
1	-1	-1	0	61,1	61,6	85,3	84,6
2	+1	-1	0	66,9	69,5	89,9	91,7
3	-1	+1	0	76,1	73,4	96,6	94,9
4	+1	+1	0	74,8	74,3	95,8	96,5
5	-1	0	-1	34,9	35,9	59,7	60,8
6	+1	0	-1	47,7	46,5	73,0	71,8
7	-1	0	+1	65,8	67,0	89,1	90,4
8	+1	0	+1	66,2	65,2	89,3	88,2
9	0	-1	-1	32,4	30,9	56,9	56,5
10	0	+1	-1	51,4	53,0	76,7	77,3
11	0	-1	+1	71,2	69,6	93,2	92,7
12	0	+1	+1	62,7	64,2	86,6	87,1
13	0	0	0	60,1	60,2	84,4	84,5
14	0	0	0	58,3	60,2	82,8	84,5
15	0	0	0	62,3	60,2	86,3	84,5

8.4.1 Analyse statistique du modèle

8.4.1.1 Analyse des coefficients du modèle

Cette analyse nous permet de faire le calcul du pourcentage des effets de chaque facteur sur la réponse. En effet, l'interprétation de ces résultats en utilisant l'analyse de Pareto conduit à des informations importantes.

TABLE 8.3: Analyse de la Variance (ANOVA)

Source de variation	$Mn\%$					$DCO_{elim.}$				
	<i>ddl</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F – value</i>	<i>P – value</i>	<i>ddl</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F – value</i>	<i>P – value</i>
<i>Modèle</i>	9	2315,2	257,24	34,86	0,00055	9	1956,21	217,36	54,51	0,00018
<i>Résidus</i>	5	36,90	7,38			5	19,94	3,99		
<i>Manque d'ajustement</i>	3	28,56	9,52	2,281	0,31918	3	13,93	4,64	1,541	0,41483
<i>Erreur pure</i>	2	8,34	4,17			2	6,01	3,01		
R^2			0,9843						0,9899	
R_{adj}^2			0,9561						0,9718	

ddl : Degrés de liberté, *SS* : Somme des carrés, *MS* : Somme des carrés moyens

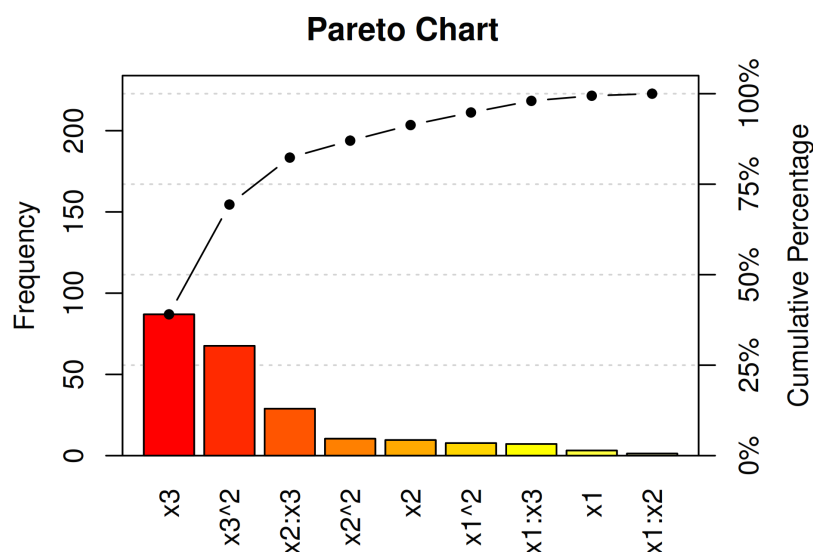


FIGURE 8.13: Diagramme de Pareto pour les coefficients du modèle BM%

La figure 8.13 représente l'analyse graphique de Pareto. Comme on peut le voir sur cette figure, le pH (41,7%), la concentration en Na_2SO_4 (5,0%) et leur interaction $pH \times [Na_2SO_4]$ (22,8%) ont un effet statistiquement significatives sur la réponse $Y(BM\%)$. L'électrodégradation du bleu de méthylène est très influencée par le pH et dans une moindre mesure par la conductivité de la solution ajustée par le Na_2SO_4 . Dans la gamme du courant étudiée ($3 - 7 mA.cm^{-2}$), la densité de courant j ne présente qu'un effet assez limité en comparant avec les autres facteurs, sur le processus de dégradation du BM. La contribution des effets d'interaction ($j \times [Na_2SO_4]$; $j \times pH$) sur la fonction réponse du modèle BM% reste relativement faible, ils sont de l'ordre de 0,82%, 1,08% respectivement. Ainsi, on peut déduire à ce propos que les interactions $j \times [Na_2SO_4]$ et $j \times pH$, dans le domaine expérimental respectif de chaque facteur, sont sans influence sur le processus de dégradation (moins de 2% de la réponse).

8.4.1.2 Analyse des résidus

La droite de Henry permet d'évaluer la normalité de la distribution d'une variable. Dans notre cas, les résidus observés sont alignés sur une droite, sont donc distribués normalement (Fig. 8.14). On peut conclure par ce fait que le modèle (Eq. 8.7) que nous avons établi explique bien les résultats expérimentaux et que ces tests d'évaluation le confirment.

8.4.1.3 Analyse de la variance du modèle

L'analyse de la variance (ANOVA) permet de comparer les variances des valeurs calculées par le modèle à celles des résidus (voir chapitre 4). Cette analyse constitue un outil statis-

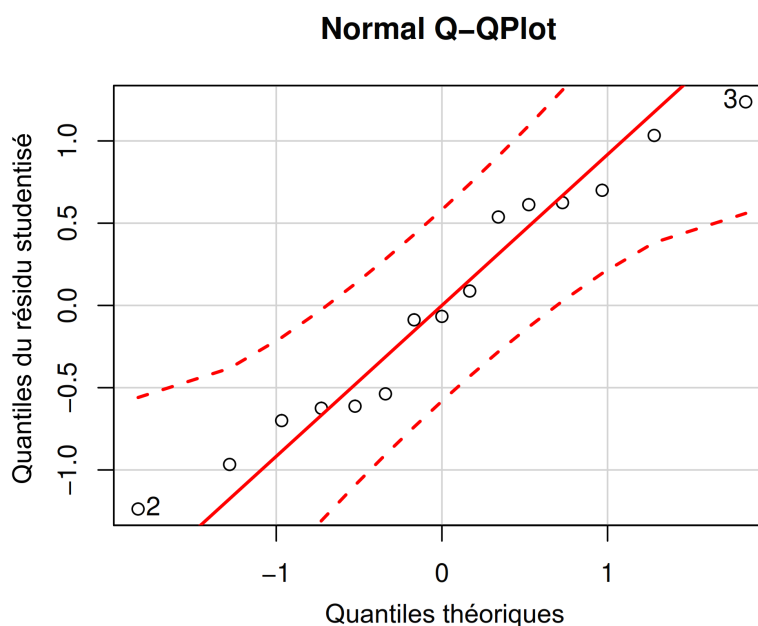


FIGURE 8.14: Analyse des résidus par le test de normalité

tique efficace, capable de fournir des réponses concernant la validation du modèle. Suivant le tableau 8.3, la somme des carrés de l'erreur expérimentale est 6,01 avec deux degrés de liberté. La somme des carrés due au manque d'ajustement (*Lack of fit*) est de 13,93 avec trois degrés de liberté. Cette valeur est bien supérieure à celle de l'erreur pure, sans pour autant avoir un effet significatif sur la qualité des résultats obtenus par le modèle. En effet $P - value$ calculé pour ce test correspond à une probabilité de 0,41483 très supérieure au seuil de signification 0,05.

8.4.1.4 Analyse graphique des résultats

Les graphiques des courbes iso-réponses surfaces de réponse fournissent, comme nous l'avons déjà expliqué aux chapitres précédents, une méthode simple qui permet de déterminer pour le cas présent, les conditions optimales de la minéralisation et d'identifier aussi par la même occasion, les interactions entre les facteurs (voir figures 8.15 ; 8.16 ; 8.17). Chaque courbe représente une infinité de combinaisons entre deux variables quand la troisième variable est maintenue à un niveau constant. Ces niveaux constants sont les niveaux centraux de chacune des variables.

Les principales informations que l'on peut en tirer concernant les conditions optimales de fonctionnement du procédé d'oxydation anodique sont :

- L'efficacité du rendement de l'électrodégradation est fortement affectée par le pH (figures 8.15 ; 8.17). Ce qui est assez souvent observé dans le domaine de l'électro-oxydation.

- L'augmentation de la concentration en Na_2SO_4 entraîne une augmentation du rendement (figures 8.16 ; 8.17). L'effet de la force ionique est toujours positif dans la gamme de concentration choisie. Cependant, une conductivité excessivement élevée du milieu peut entraver l'opération de dégradation de la matière organique en favorisant les réactions secondaires en l'occurrence celles qui correspondent aux réactions de dégagement d'oxygène.
- Le courant semble avoir peu d'effet sur le rendement de dégradation,
- L'effet le plus important est celui du pH suivie par la concentration en sel de fond et enfin par la densité de courant.

À partir de ces résultats nous avons conclu qu'il vaut mieux travailler avec une concentration plus faible en Na_2SO_4 ($< 0,1 \text{ mol/L}$) et une densité de courant plus élevée (7 mA.cm^{-2}). Les valeurs de pH qui permettent d'obtenir une meilleur dégradation du bleu de méthylène, sont des valeurs de pH neutre à basique ($pH = 7 - 9$).

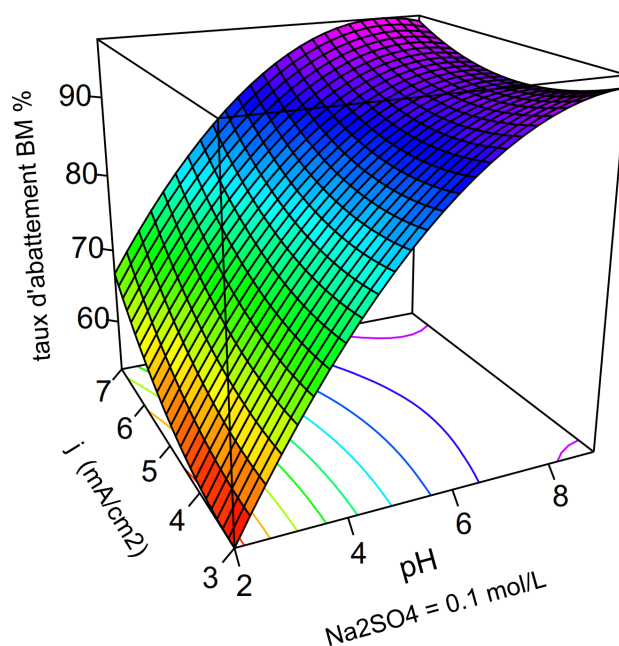


FIGURE 8.15: Effet du pH et la densité du courant sur l'électro-oxydation de BM

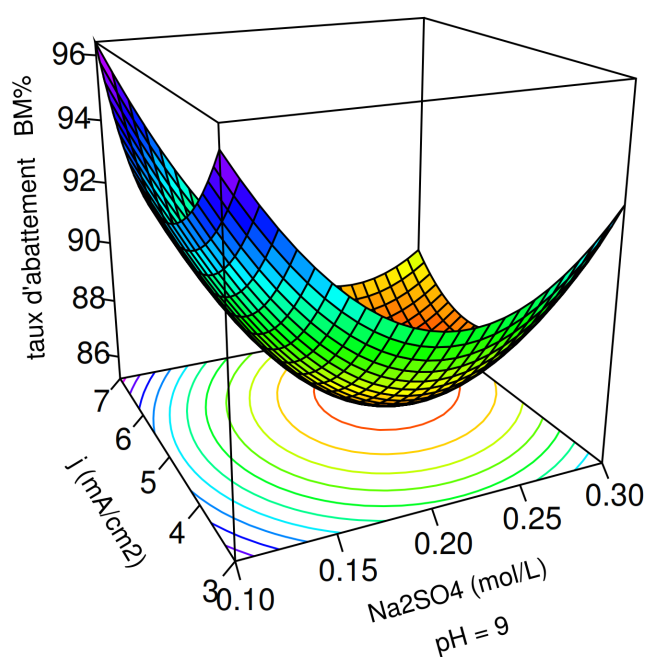


FIGURE 8.16: Effet de la conductivité de la solution et densité du courant sur l'électro-oxydation de BM

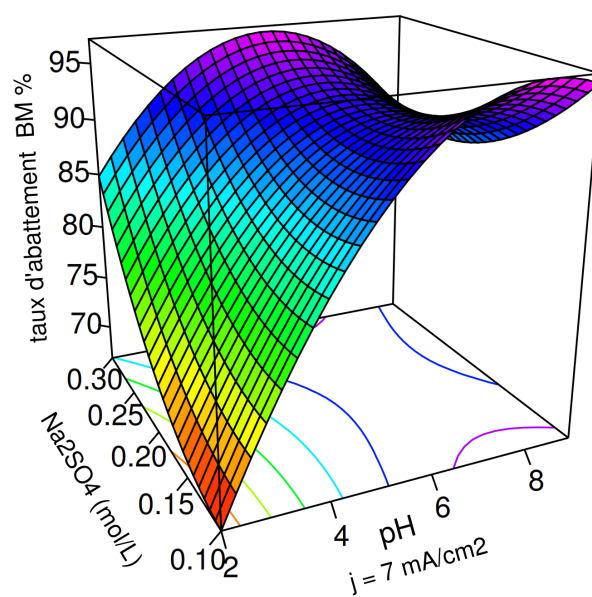


FIGURE 8.17: Effet du pH et la conductivité de la solution sur l'électro-oxydation de BM

8.4.2 Validation des conditions optimales

Un essai de validation a été réalisé dans les conditions optimales pour une solution de bleu de méthylène à une concentration de 40 mg/L. La figure 8.18 montre sous ces conditions l'évolution de l'abattement de la DCO et la concentration en BM en fonction du temps d'électrolyse.

Au cours des 3 premières heures de traitement on peut remarquer que, le taux d'élimination de la DCO augmente de manière régulière avec le temps. Cette cinétique de minéralisation rapide au cours des premières heures du traitement, devient beaucoup plus lente par la suite. Ce ralentissement observé est dû d'après la littérature à la formation d'intermédiaires organiques au cours de l'électrolyse qui sont moins réactifs vis-à-vis des radicaux hydroxyles que les aromatiques de départ [158, 159]. Ces intermédiaires sont le plus souvent des acides carboxyliques à chaîne hydrocarbonée à forme linéaire.

Le taux d'élimination de MB a été de 92,1% au bout de 2 h d'électrolyse. Les résultats expérimentaux sont assez comparables aux résultats prédits par l'étude statistique. On peut dire à ce propos, que le modèle prédictif qui en résulte est convenable pour ajuster les facteurs qui interviennent dans le processus d'oxydation anodique, avec une précision acceptable.

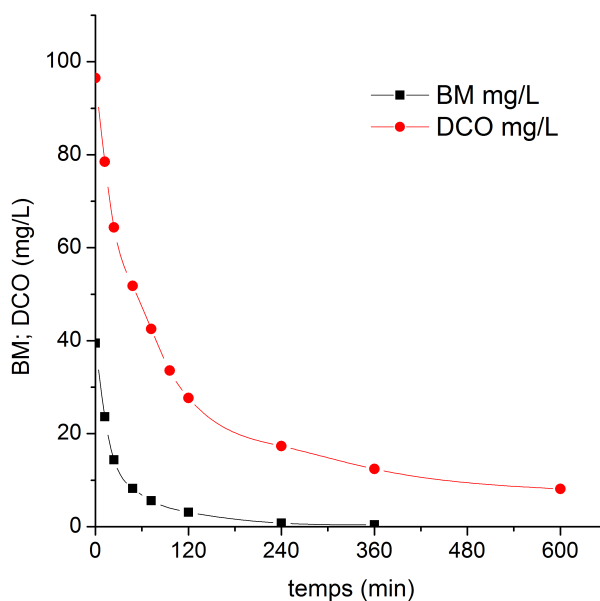


FIGURE 8.18: Oxydation anodique du BM sur l'électrode Pt/MnO_2 ; sous les condions optimales : $j = 7 \text{ mA.cm}^{-2}$; $[Na_2SO_4] = 0.05 \text{ molL}^{-1}$; $pH \sim 8$



FIGURE 8.19: Photo des échantillons pris lors de la dégradation oxydative du BM

8.5 Conclusion

Au cours de ce travail scindé en deux parties, nous avons réalisé, dans un premier temps, une étude voltamétrique qui a permis de déterminer le comportement électro-catalytique de l'électrode modifiée Pt/MnO_2 dans différentes conditions expérimentales.

Les résultats de cette étude ont révélés les points suivants :

- L'anode Pt/MnO_2 affiche une capacité d'oxydation notable pour le traitement des eaux usées contenant une pollution organique non biocompatible, par l'électrogénération de radicaux hydroxyle au niveau de la surface pendant l'électrolyse, dans la région du potentiel d'oxydation de l'eau.

l'étude cinétique des paramètres réactionnels sur la réaction d'électro-oxydation du bleu de méthylène, indique qu'il s'agit d'un phénomène complexe mettant en jeu à la fois le transfert de charge, la diffusion et/ou l'adsorption. Les résultats de l'électrolyse du bleu de méthylène sur l'électrode Pt/MnO_2 ont montré que :

- la concentration de l'électrolyte support (Na_2SO_4) ont une influence sur la vitesse de disparition du bleu de méthylène et aussi sur la vitesse de réduction du paramètre global comme la DCO.
- Pour des concentrations initiales relativement élevées, le taux de dégradation est affecté défavorablement. Ce résultats peut s'expliquer par le fait qu'il se produit probablement une passivation de l'électrode due à une polymérisation de la matière organique au niveau de la surface de l'anode
- Une augmentation de la température améliore considérablement l'abattement de la DCO. Le cout énergitique correspondant (kWh/g) se trouve significativement réduit.

Dans un deuxième temps de l'étude, on a fait appel à une méthodologie de surface de réponse (RSM). Cet outil statisque nous a permis de déterminer les facteurs les plus influents sur la

réaction de dégradation (densité de courant, concentration en sel de fond et le pH) ainsi que la détermination des conditions optimales de minéralisation du bleu de méthylène (molécule modèle).

Pour une solution de bleu de méthylène à la concentration de 40 mg/L , la dégradation est presque totale ($> 90\%$) au bout de 2 heures d'électrolyse sous les conditions optimales suivants : $[Na_2SO_4] < 0,1\text{ mol/L}$, $pH = 6 - 7$ et $I = 100\text{ mA}$ (7 mA.cm^{-2}),

Conclusion Générale et Perspective

L'objectif de ce travail de thèse a porté sur l'hydrométallurgie extractive du manganèse par la mise au point d'un procédé de traitement qui se veut alternatif aux techniques d'enrichissements qui sont en vigueur en vue de valoriser les résidus miniers de manganèse de la mine d'Imini.

Le sujet s'articule pour l'essentiel sur l'étape de lixiviation qui est une étape déterminante pour toute l'opération de valorisation. Nous avons abordé cette étape sous deux approches : une approche par simulation en utilisant un composé organique simple en tant qu'agent modèle de lixiviation à savoir l'oxalate de potassium et une approche réelle en faisant appel cette fois à un effluent à forte charge organique très complexe qui est la margine.

Dans le chapitre six consacré à l'étude de lixiviation par l'oxalate de potassium, on a montré que la vitesse de lixiviation du manganèse augmente de façon significative et dans une certaine mesure avec l'augmentation des concentrations de H_2SO_4 et de l'oxalate de potassium, la vitesse augmente aussi avec la température et avec une granulométrie plus fine. Les résultats ont montré par ailleurs que la cinétique de lixiviation de MnO_2 par l'oxalate de potassium en milieu acide sulfurique est gouverné par l'étape de la réaction chimique à l'interface solide-liquide.

En accord donc avec ce résultat, l'expression mathématique suivante relative à cette cinétique a été développée et validée en tant que relation semi-empirique convenable pour décrire le processus de dissolution de la pyrolusite :

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \frac{1,45 \times 10^7}{r_0^{0,82}} [H_2SO_4]^{1,07} [K_2C_2O_4]^{0,96} \exp\left(-\frac{63735}{RT}\right).t$$

En vue de déterminer les conditions optimales de lixiviation, un plan d'expériences pour surfaces de réponse (*plan de Box-Behnken*) pour trois facteurs à trois niveaux et avec effets d'interactions a été établi. Cette méthodologie des surfaces de réponses a permis une estimation efficace des coefficients de premier et de second ordre relatif au modèle associé à la fonction réponse étudiée, tous les tests d'évaluation menés dans ce sens l'ont bien confirmé.

Par conséquent, on peut dire que le modèle statistique que nous avons établi nous a permis d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus et nous a conduit par ailleurs à localiser assez bien la position optimale recherchée.

L'opération de lixiviation menée sous les conditions optimales d'extraction du manganèse a atteint un rendement qui voisine 80% après un temps de contact de 30 min et sous une température de 25°C. La solution de lixiviation riche en manganèse titre en moyenne : 17 g/L Mn ; 0,43 g/L Fe et 1,2 g/L Ca .

Il apparaît clair d'après ces résultats que le processus de lixiviation s'est opéré de manière moins sélective. Sur le diffractogramme relatif au résidu de lixiviation, on a observé, par comparaison à celui de l'échantillon initial, la disparition de certaines phases minérales porteuses du fer et de l'élément calcium ; ces phases ont donc été lixiviées. Le résidu d'attaque représente environ 42% de l'échantillon initial et se trouve enrichi essentiellement en SiO_2 . Il titre en moyenne : 20,1% MnO_2 ; 48,0% SiO_2 ; 19,1% Al_2O_3 ; 0,36% CaO ; 0,24% Fe_2O_3 .

Au chapitre sept, l'étude a porté sur les conditions d'utilisation des margines en tant qu'agent réducteur de la pyrolusite et d'établir par ailleurs une procédure de récupération du manganèse à partir du lixiviat obtenu.

Dans le cadre de l'analyse cinétique menée dans ce chapitre, on peut affirmer que les résultats relatifs au modèle à cœur rétrécissant proposé ici (modèle cinétique mixte) sont assez cohérents avec les présuppositions et les discussions qui ont été faites au début de l'étude, concernant surtout l'allure et le profil des courbes cinétiques obtenues.

En effet, la cinétique de la réaction de dissolution de la pyrolusite par les margines a été décrite convenablement par un modèle semi-empirique avec double limitation d'ordre chimique et diffusionnelle au niveau de la surface de la particule.

L'ordre cinétique partiel des réactifs mis en jeu a été déterminé ainsi que la valeur de l'énergie d'activation E_a qui accompagne le processus de dissolution en question.

L'expression du modèle ainsi obtenu en fonction des facteurs et des paramètres cinétiques ajustés est la suivante :

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} + 0,55[1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha)] = \frac{0,0035}{r_0^{1,16}} [H_2SO_4]^{1,17} DCO^{0,48} \cdot \exp\left(-\frac{30701}{RT}\right) \cdot t$$

Les conditions de marche optimales déterminées grâce au plan d'expériences établi dans ce sens, ont permis d'atteindre un rendement moyen d'extraction du manganèse de 48,6%, accompagné d'un abattement de la DCO au-dessus de 40%. En effet, l'essai réalisé dans ces conditions pour un temps de contact 3h et sous une température de lixiviation de 60°C , a abouti à des résultats assez encourageants consignés dans le Tableau 8.4 ci-après, avec une perte en poids de l'échantillon initial de 38% . On peut donc déduire de ces résultats que le résidu solide de lixiviation s'est enrichi en SiO_2 , en Fe_2O_3 et Al_2O_3 . L'analyse par Diffraction des Rayons X (DRX), montre la présence surtout de la silice (SiO_2) et de l'alumine (Al_2O_3). D'autres phases sont également identifiées en quantités relativement moyennes, voire faibles, comme : Fe_2O_3 , MnO et CaO .

Les principales phases qui ont réagi lors de la lixiviation sont surtout celles qui contiennent

TABLE 8.4: Résultats de dissolution des éléments contenus dans le résidu minier, sous les conditions optimales

Éléments	MnO_2	Fe_2O_3	CaO	Al_2O_3	SiO_2
Teneur du solide résiduel, %	42,2	1,71	3,39	11,8	31,4
Éléments	Mn^{2+}	Fe^{3+}	Ca^{2+}	Al^{3+}	SiO_2
Teneur solution lixiviation, g/L	17,3	0,09	0,41	-	-

du manganèse, ainsi que partiellement certaines phases de calcium et de fer. On peut donc conclure à cet effet que : bien que le taux de dissolution du manganèse n'a pas été suffisamment élevé sous les conditions opératoires retenues, l'opération de lixiviation par les margines a été assez sélective puisque la réaction de dissolution n'a affecté de manière bien marquée que les phases minérales porteuses du manganèse $Mn(IV)$.

La voie originale de récupération du manganèse a été démontrée par une précipitation particulièrement aménagée de manière à ce que l'extraction de l'élément de valeur soit sélective. Pour arriver finalement à des produits d'une forte valeur ajoutée dont une étude éventuelle de rentabilité pourrait démontrer sans doute l'existence d'un potentiel économique très prometteur à mettre en oeuvre le développement de ce procédé.

Au chapitre huit, on a mis en évidence la possibilité d'élaborer une électrode modifiée de type Pt/MnO_2 . Cette électrode a été mise au point à partir du sel de manganèse précédemment préparé. Suite aux différents tests électrochimiques qu'a subis l'électrode, on peut dire qu'elle a montré une aptitude électro catalytique encourageante à dégrader la matière organique dissoute en milieux aqueux. Ce qui laisse supposer que cette électrode ainsi élaborée peut faire l'objet d'une application électrochimique dans le domaine du traitement des eaux usées.

Finalement, l'originalité de l'approche technique que nous avons adoptée dans ce travail de thèse, nous a permis d'aboutir à une voie alternative de retraitement de ces rejets en vue d'extraire le manganèse résiduel, de l'élaborer sous forme de produits chimiques de qualités marchandes et de réduire par conséquent l'impact environnemental lié à ces rejets dans la nature.

Une proposition d'un flow-sheet de traitement hydrométallurgique de ces résidus a ainsi pu être faite. Ce flow-sheet représente un schéma de principe pour une première évaluation technique pour laquelle on a essayé de montrer l'intérêt d'envisager la valorisation du manganèse résiduel contenu dans les rejets.

D'ici là, le résidu minier de manganèse de la mine d'Imini continu à s'emparer inlassablement du paysage et de la région, encore une fois, une richesse qui semble être inaccessible.

Bibliographie

- [1] J. Post *et al.*, "Crystal structures of manganese oxide minerals.," *Catena, Supplement*, no. 21, pp. 51–73, 1992.
- [2] D. G. Barceloux and D. Barceloux, "Manganese," *Clinical Toxicology*, vol. 37, no. 2, pp. 293–307, 1999.
- [3] J.-M. Haguenoer and D. Furon, *Toxicologie et hygiène industrielles. Technique et documentation*, 1982.
- [4] J. Cawte and M. Florence, "Environmental source of manganese on groote eylandt, northern australia," *The Lancet*, vol. 329, no. 8548, p. 1484, 1987.
- [5] R. R. Lauwerys and F. Lavenne, *Précis de toxicologie industrielle et des intoxications professionnelles*. Duculot, 1972.
- [6] F. Testud, *Pathologie toxique en milieu de travail : Centre de pharmaco-toxicovigilance et centre anti-poisons hôpital E. Herriot-Lyon*. Alexandre Lacassagne, 1993.
- [7] C. L. Keen, J. Ensunsa, M. Watson, D. Baly, S. M. Donovan, M. Monaco, and M. Clegg, "Nutritional aspects of manganese from experimental studies.," *Neurotoxicology*, vol. 20, no. 2-3, pp. 213–223, 1998.
- [8] G. Meco, V. Bonifati, N. Vanacore, and E. Fabrizio, "Parkinsonism after chronic exposure to the fungicide maneb (manganese ethylene-bis-dithiocarbamate)," *Scandinavian journal of work, environment & health*, pp. 301–305, 1994.
- [9] W. H. O. (WHO) *et al.*, "Environmental health criteria 17 : Manganese," *WHO, Geneva*, pp. 1–110, 1981.
- [10] R. Kawamura, H. Ikuta, S. Fukuzumi, R. Yamada, S. Tsubaki, T. Kodama, S. Kurata, *et al.*, "Intoxication by manganese in well water.," *Kitasato archives of experimental medicine*, vol. 18, pp. 145–169, 1941.
- [11] X. G. Kondakis, N. Makris, M. Leotsinidis, M. Prinou, and T. Papapetropoulos, "Possible health effects of high manganese concentration in drinking water," *Archives of Environmental Health : An International Journal*, vol. 44, no. 3, pp. 175–178, 1989.
- [12] P. Vieregge, B. Heinzow, G. Korf, H.-M. Teichert, P. Schleifenbaum, and H.-U. Möisinger, "Long term exposure to manganese in rural well water has no neurological effects,"

- Canadian Journal of Neurological Sciences/Journal Canadien des Sciences Neurologiques*, vol. 22, no. 04, pp. 286–289, 1995.
- [13] S. Bleich, D. Degner, R. Sprung, A. Riegel, W. Poser, and E. R  ther, “Chronic manganese : fourteen years of follow-up,” *The Journal of neuropsychiatry and clinical neurosciences*, vol. 11, no. 1, pp. 117–117, 1999.
 - [14] Markesbery, R. William, *et al.*, “Elevated manganese levels associated with dementia and extrapyramidal signs,” *Neurology*, vol. 27, no. 3, pp. 213–213, 1977.
 - [15] R. F. Butterworth, L. Spahr, S. Fontaine, and G. P. Layrargues, “Manganese toxicity, dopaminergic dysfunction and hepatic encephalopathy,” *Metabolic brain disease*, vol. 10, no. 4, pp. 259–267, 1995.
 - [16] A. S. Hazell and R. F. Butterworth, “Hepatic encephalopathy : An update of pathophysiologic mechanisms,” *Experimental Biology and Medicine*, vol. 222, no. 2, pp. 99–112, 1999.
 - [17] D. Krieger, S. Krieger, L. Theilmann, O. Jansen, P. Gass, and H. Lichtnecker, “Manganese and chronic hepatic encephalopathy,” *The Lancet*, vol. 346, no. 8970, pp. 270–274, 1995.
 - [18] G. P. Layrargues, C. Rose, L. Spahr, J. Zayed, L. Normandin, and R. F. Butterworth, “Role of manganese in the pathogenesis of portal-systemic encephalopathy,” *Metabolic brain disease*, vol. 13, no. 4, pp. 311–317, 1998.
 - [19] C.-C. Huang, N.-S. Chu, C.-S. Lu, J.-D. Wang, J.-L. Tsai, J.-L. Tzeng, E. C. Wolters, and D. B. Calne, “Chronic manganese intoxication,” *Archives of neurology*, vol. 46, no. 10, pp. 1104–1106, 1989.
 - [20] P. J. B. G. Vinken and G. Bruyn, *Handbook of clinical neurology*. North-Holland Publishing Company, 1969.
 - [21] N. S. Chu, F. H. Hochberg, D. B. Calne, and C. W. Olanow, “Neurotoxicology of manganese,” *Neurological Disease And Therapy*, vol. 36, pp. 91–91, 1995.
 - [22] P. K. Pal, A. Samii, and D. B. Calne, “Manganese neurotoxicity : a review of clinical features, imaging and pathology,” *Neurotoxicology*, vol. 20, no. 2-3, pp. 227–238, 1998.
 - [23] G. C. Cotzias, K. Horiuchi, S. Fuenzalida, and I. Mena, “Chronic manganese poisoning clearance of tissue manganese concentrations with persistence of the neurological picture,” *Neurology*, vol. 18, no. 4, pp. 376–376, 1968.
 - [24] C. C. Huang, C. S. Lu, N. S. Chu, F. Hochberg, D. Lilienfeld, W. Olanow, and D. B. Calne, “Progression after chronic manganese exposure,” *Neurology*, vol. 43, no. 8, pp. 1479–1479, 1993.
 - [25] D. Mergler and M. Baldwin, “Early manifestations of manganese neurotoxicity in humans : an update,” *Environmental research*, vol. 73, no. 1, pp. 92–100, 1997.

- [26] U. ATSDR, "Toxicological profile for manganese," 2012.
- [27] J. Rodier, B. Legube, N. Merlet, and R. Brunet, *L'analyse de l'eau 9e éd. : Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer*. Dunod, 2009.
- [28] I. Firth, M. A. P., P. Eaglen, and G. McGuire, "Optimisation of the kinetics of biological manganese removal from mine site water as a post closure strategy," *Document INAP*, 1994.
- [29] B. Lonnerdal, "Manganese nutrition of infants," *Manganese in health and disease*, pp. 175–191, 1994.
- [30] T. G. Goonan, *Lithium use in batteries*. US Department of the Interior, US Geological Survey, 2012.
- [31] U. G. Survey, "Mineral commodity summaries 2015," *U.S. Geological Survey*, 2015.
- [32] N. K. Mittal and P. K. Sen, "India's first medium scale demonstration plant for treating poly-metallic nodules," *Minerals engineering*, vol. 16, no. 9, pp. 865–868, 2003.
- [33] C. Abbruzzese, "Percolation leaching of manganese ore by aqueous sulfur dioxide," *Hydrometallurgy*, vol. 25, no. 1, pp. 85–97, 1990.
- [34] F. D. Richardson, *Physical chemistry of melts in metallurgy*. Academic Press (Elsevier), 1974.
- [35] D. J. H., "Fundamental reactions in submerged arc furnaces," *Electr. Furn. Conf. Proc*, vol. 19, pp. 288 – 296, 1963.
- [36] T. Kohga, M. Imamura, J. Takahashi, N. Tanaka, and T. Nishizawa, "Recovering iron, manganese, copper, cobalt, and high-purity nickel from sea nodules," *JOM*, vol. 47, no. 12, pp. 40–43, 1995.
- [37] L. R. Freitas, J. C. Amaral, and C. F. Mendonca, "Sulphation of carajás manganese ore with gaseous so_2 ," *Mineral Processing and Extractive Metallurgy - Section C*, vol. 102, pp. C130–C131., 1993.
- [38] H. Abbas, M. A. Askar, and A.-E. E.M., "Recycling of zinc-carbon spent batteries : I. production of manganese and zinc as sulfates," *Egyptian Journal of Chemistry*, vol. 42, no. 4, pp. 361–373, 1999.
- [39] J. M. M. Paixdo, J. C. Amaral, L. E. Memoria, and L. R. Freitas, "Sulphation of carajás manganese ore," *Hydrometallurgy*, vol. 39, no. 1, pp. 215–222, 1995.
- [40] S. C. Das, P. K. Sahoo, and P. K. Rao, "Extraction of manganese from low-grade manganese ores by $feso_4$ leaching," *Hydrometallurgy*, vol. 8, no. 1, pp. 35–47, 1982.
- [41] R. Dundua and G. Agniashvili, "Manganese recovery from residual slimes in the electrochemical manufacture of manganese dioxide," *Proceedings of the Academy of Science of Georgia, a Series of Chemical*, vol. 25, no. 1/2, pp. 151–154, 1999.

- [42] L. M. Petrie, "Molecular interpretation for so_2 dissolution kinetics of pyrolusite, manganese and hematite," *Applied geochemistry*, vol. 10, no. 3, pp. 253–267, 1995.
- [43] P. K. Naik, L. B. Sukla, and S. C. Das, "Aqueous so_2 leaching studies on nishikhal manganese ore through factorial experiment," *Hydrometallurgy*, vol. 54, no. 2, pp. 217–228, 2000.
- [44] P. K. Naik, S. C. Das, and L. B. Sukla, "Extraction of manganese from low-grade nishikhal ore using pyritiferous lignite in acidic medium," *Minerals & metallurgical processing*, vol. 19, no. 2, pp. 110–112, 2002.
- [45] P. K. Naik, K. C. Nathsarma, S. C. Das, and V. N. Misra, "Leaching of low-grade joda manganese ore with sulphur dioxide in aqueous medium," *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, vol. 112, no. 2, pp. C131–C134, 2003.
- [46] D. Grimanelis, P. Neou-Syngouna, and H. Vazarlis, "Leaching of a rich greek manganese ore by aqueous solutions of sulphur dioxide," *Hydrometallurgy*, vol. 31, no. 1, pp. 139–146, 1992.
- [47] D. Partenov, V. Stefanova, A. Avramov, and M. Chimbulev, "Extractive metallurgy of non-ferrous metals : Kinetics of leaching of polymetallic concretions in an aqueous so_2 solution," *Russian journal of non-ferrous metals*, vol. 45, no. 2, pp. 1–6, 2004.
- [48] J. E. Pahlman and S. E. Khalafalla, *Leaching of domestic manganese ores with dissolved SO_2* . US Department of the Interior, Bureau of Mines, 1988.
- [49] H. Su, Y. Wen, F. Wang, Y. Sun, and Z. Tong, "Reductive leaching of manganese from low-grade manganese ore in h_2so_4 using cane molasses as reductant," *Hydrometallurgy*, vol. 93, no. 3, pp. 136–139, 2008.
- [50] H. Su, Y. Wen, F. Wang, X. Li, and Z. Tong, "Leaching of pyrolusite using molasses alcohol wastewater as a reductant," *Minerals Engineering*, vol. 22, no. 2, pp. 207–209, 2009.
- [51] L. YiJu, S. Jing, W. YanXuan, S. HaiFeng, Y. KeDi, and L. XiaoYan, "Leaching kinetics of pyrolusite by macromolecular melanoidins of molasses alcohol wastewater in h_2so_4 ," *Procedia Engineering*, vol. 18, pp. 107–115, 2011.
- [52] S. Yagi and D. Kunii, "Fluidized-solids reactors with continuous solids feed i : Residence time of particles in fluidized beds," *Chemical Engineering Science*, vol. 16, no. 3, pp. 364–371, 1961.
- [53] S. Yagi and D. Kunii, "Fluidized-solids reactors with continuous solids feed ii : Conversion for overflow and carryover particles," *Chemical Engineering Science*, vol. 16, no. 3, pp. 372–379, 1961.
- [54] G. Furlani, F. Pagnanelli, and L. Toro, "Reductive acid leaching of manganese dioxide with glucose : identification of oxidation derivatives of glucose," *Hydrometallurgy*, vol. 81, no. 3, pp. 234–240, 2006.

- [55] F. Veglio, F. Beolchini, A. Gasbarro, L. Toro, S. Ubaldini, and C. Abbruzzese, "Batch and semi-continuous tests in the bioleaching of manganiferous minerals by heterotrophic mixed microorganisms," *International journal of mineral processing*, vol. 50, no. 4, pp. 255–273, 1997.
- [56] C. Acharya, R. N. Kar, and L. B. Sukla, "Studies on reaction mechanism of bioleaching of manganese ore," *Minerals Engineering*, vol. 16, no. 10, pp. 1027–1030, 2003.
- [57] C. Acharya, R. N. Kar, and L. B. Sukla, "Microbial extraction of manganese from low grade manganese ore," *Transactions of the Indian Institute of Metals*, vol. 54, no. 3, pp. 99–103, 2001.
- [58] B. Jakuszew, M. Ignaczak, J. Dziegiec, and G. A, "Investigations on electrochemical oxidation and reduction of manganous sulfate in aqueous-solutions," *Societatis Scientiarum Lodziensis Acta Chimica*, vol. 17, pp. 83–90, 1972.
- [59] M. Harris, D. M. Meyer, and K. Auerswald, "The production of electrolytic manganese in south africa," *JS Afr. Inst. Min. Metall*, vol. 77, no. 7, pp. 137–142, 1977.
- [60] B. Delmon, *Introduction à la cinétique hétérogène*. Editions Technip, 1969.
- [61] F. Habashi, *Kinetics of metallurgical processes*. Metallurgie Extractive Quebec, 1999.
- [62] O. Levenspiel, "Chemical reaction engineering," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 38, no. 11, pp. 4140–4143, 1999.
- [63] D. Kunii and O. Levenspiel, "Fluidization engineering," 1991.
- [64] C. Dickinson and G. Heal, "Solid–liquid diffusion controlled rate equations," *Thermo-chimica Acta*, vol. 340, pp. 89–103, 1999.
- [65] C. Wen, "Noncatalytic heterogeneous solid-fluid reaction models," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 60, no. 9, pp. 34–54, 1968.
- [66] M. Ishida and C. Wen, "Comparison of zone-reaction model and unreacted-core shrinking model in solid-gas reactions - i : isothermal analysis," *Chemical Engineering Science*, vol. 26, no. 7, pp. 1031–1041, 1971.
- [67] G. E. Box and D. W. Behnken, "Some new three level designs for the study of quantitative variables," *Technometrics*, vol. 2, no. 4, pp. 455–475, 1960.
- [68] D. H. Doehlert, "Uniform shell designs," *Applied statistics*, pp. 231–239, 1970.
- [69] D. Benoist, S. Tourbier-Germain, and Y. Tourbier, *Plan d'expériences : construction et analyse*. Tec et Doc-Lavoisier, 1994.
- [70] J. Piron, *Principes et methods de Chimie analytique et quantitative*. université du travail Paul paster-Charleroi, 1962.
- [71] L. S. Clesceri, A. E. Greenberg, and A. D. Eaton, *Standard Methods for the examination of water and Wastewater*. American public Health association., 20 ed., 1998.

- [72] P. Ribéreau-Gayon, *Les Composés phénoliques des végétaux : par Pascal Ribéreau-Gayon,...* Dunod, 1968.
- [73] V. Singleton and J. A. Rossi, "Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents," *American journal of Enology and Viticulture*, vol. 16, no. 3, pp. 144–158, 1965.
- [74] S. Georgé, P. Brat, P. Alter, and M. J. Amiot, "Rapid determination of polyphenols and vitamin c in plant-derived products," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 53, no. 5, pp. 1370–1373, 2005.
- [75] U. Sanigok and M. Bayramoglu, "Bench-scale manganese sulfate production from low-grade pyrolusite ores.-part iii," *Chimica Acta Turcica*, vol. 16, no. 1, pp. 9–20, 1988.
- [76] E. A. ALI, M. A. Shahin, M. S. Ahmed, and I. A. Ibrahim, "Leaching of low-grade sinai manganese ore using lactose as a reductant," *Egyptian journal of chemistry*, vol. 45, no. 2, pp. 359–374, 2002.
- [77] V. A. Arsent'ev, G. M. Yavorskaya, and O. V. Kovaleva, "Manganese recovery from oxide ores by leaching with acid," *SU Patent*, no. 1624038, 1991.
- [78] R. N. Sahoo, P. K. Naik, and S. C. Das, "Leaching of manganese from low-grade manganese ore using oxalic acid as reductant in sulphuric acid solution," *Hydrometallurgy*, vol. 62, no. 3, pp. 157–163, 2001.
- [79] D. Azizi, S. Z. Shafaei, M. Noaparast, and H. Abdollahi, "Modeling and optimization of low-grade mn bearing ore leaching using response surface methodology and central composite rotatable design," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 22, no. 9, pp. 2295–2305, 2012.
- [80] A. T. Stone, "Microbial metabolites and the reductive dissolution of manganese oxides : oxalate and pyruvate," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 51, no. 4, pp. 919–925, 1987.
- [81] J. D. Miller and R.-Y. Wan, "Reaction kinetics for the leaching of mno_2 by sulfur dioxide," *Hydrometallurgy*, vol. 10, no. 2, pp. 219–242, 1983.
- [82] F. Momade and Z. G. Momade, "A study of the kinetics of reductive leaching of manganese oxide ore in aqueous methanol-sulphuric acid medium," *Hydrometallurgy*, vol. 54, no. 1, pp. 25–39, 1999.
- [83] N. Mazet, "Modeling of gas-solid reactions. 1. nonporous solids," *Int. Chem. Eng.*, vol. 32, no. 2, pp. 271–284, 1992.
- [84] M. E. W. e. H. Y. Sohn (auth.), Hong Yong Sohn, *Rate Processes of Extractive Metallurgy*. Springer US, 1 ed., 1979.
- [85] E. Jackson, *Hydrometallurgical extraction and reclamation*. Chichester : Horwood ; New York et al. : Wiley, 1986.

- [86] G. E. Box and K. Wilson, *On the experimental attainment of optimum conditions*. Springer, 1992.
- [87] T. A. Lasheen, M. N. El Hazek, and A. S. Helal, "Kinetics of reductive leaching of manganese oxide ore with molasses in nitric acid solution," *Hydrometallurgy*, vol. 98, no. 3, pp. 314–317, 2009.
- [88] T. A. Lasheen, M. N. El-Hazek, A. S. Helal, and W. El-Nagar, "Recovery of manganese using molasses as reductant in nitric acid solution," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 92, no. 3, pp. 109–114, 2009.
- [89] H. Su, Y. Wen, F. Wang, Y. Sun, and Z. Tong, "Reductive leaching of manganese from low-grade manganese ore in h_2so_4 using cane molasses as reductant," *Hydrometallurgy*, vol. 93, no. 3, pp. 136–139, 2008.
- [90] H. Su, Y. Wen, F. Wang, X. Li, and Z. Tong, "Leaching of pyrolusite using molasses alcohol wastewater as a reductant," *Minerals Engineering*, vol. 22, no. 2, pp. 207–209, 2009.
- [91] H. Su, L. Huaikun, W. Fan, L. Xiaoyan, and W. Yanxuan, "Kinetics of reductive leaching of low-grade pyrolusite with molasses alcohol wastewater in h_2so_4 ," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 18, no. 5, pp. 730–735, 2010.
- [92] H. Su, K. Li, Y. Wen, Z. Tong, and M. Xue, "Leaching process of manganese from manganese ore using h_2so_4 and molasses alcohol wastewater [j]," *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, vol. 5, p. 012, 2008.
- [93] Y. Satyawali and M. Balakrishnan, "Wastewater treatment in molasses-based alcohol distilleries for cod and color removal : a review," *Journal of Environmental Management*, vol. 86, no. 3, pp. 481–497, 2008.
- [94] H. Su, W. Cui, and Y. Wen, "Leaching of low-grade pyrolusite using rutin as reductant [j]," *Journal of Guangxi University (Natural Science Edition)*, vol. 3, p. 000, 2010.
- [95] X. Tian, X. Wen, C. Yang, Y. Liang, Z. Pi, and Y. Wang, "Reductive leaching of manganese from low-grade manganese dioxide ores using corncob as reductant in sulfuric acid solution," *Hydrometallurgy*, vol. 100, no. 3, pp. 157–160, 2010.
- [96] T. Qing, H. Zhong, W. Shuai, J. Li, and G. Liu, "Reductive leaching of manganese oxide ores using waste tea as reductant in sulfuric acid solution," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 24, no. 3, pp. 861–867, 2014.
- [97] Z. Cheng, G. Zhu, and Y. Zhao, "Study in reduction-roast leaching manganese from low-grade manganese dioxide ores using cornstalk as reductant," *Hydrometallurgy*, vol. 96, no. 1, pp. 176–179, 2009.
- [98] F. Camurati, A. Lanzani, A. Arpino, C. Ruffo, and E. Fedeli, "Le acque di vegetazione dalla lavorazione delle olive : tecnologie ed economie di recupero di sottoprodotti.," *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, 1984.

- [99] D. de la Stratégie et des Statistiques, "Veille économique-secteur oléicole," Note stratégique N°95, Ministère de l'Agriculture et de la Pêche Maritime, 2013.
- [100] A. Nefzaoui, "Valorisation des sous-produits de l'olivier," in *Options méditerranéens*, vol. 16, pp. 101–108, 1991.
- [101] H. P. Fleming and J. L. Etchells, "Occurrence of an inhibitor of lactic acid bacteria in green olives," *Applied microbiology*, vol. 15, no. 5, pp. 1178–1184, 1967.
- [102] C. Vaccarino, R. Lo Curto, M. M. Tripodo, G. Lagana, R. Patene, and F. Muano, "Vegetation water treatment by aerobic fermentation with fungi," in *Simposio Internacional sobre Valorizacion de los subproductos del olivar : alpechin y orujo*, pp. 5–7, 1986.
- [103] J. Fiestas Ros de Ursinos, "Differentes utilisations des margines," *Proceedings of Seminaire International sur la Valorisation des Sous-produits de l'Olivier, Monastir*, pp. 93–110, 1981.
- [104] G. Boari, A. Brunetti, R. Passino, and A. Rozzi, "Anaerobic digestion of olive oil mill wastewaters," *Agricultural wastes*, vol. 10, no. 3, pp. 161–175, 1984.
- [105] V. Balice, G. Boari, O. Cera, and P. Abbaticchio, "Indagine analitica sulle acque di vegetazione [delle olive].," tech. rep., 1982.
- [106] J. Fiestas Ros de Ursinos and R. Borja Padilla, "Use and treatment of olive mill wastewater : current situation and prospects in spain," *Grasas y aceites*, vol. 43, no. 2, pp. 101–106, 1992.
- [107] R. Cossu, N. Blakey, and P. Cannas, "Influence of codisposal of municipal solid waste and olive vegetation water on the anaerobic digestion of a sanitary landfill," *Water Science and Technology*, vol. 27, no. 2, pp. 261–271, 1993.
- [108] K. Al-Malah, M. O. Azzam, and N. I. Abu-Lail, "Olive mills effluent (ome) wastewater post-treatment using activated clay," *Separation and Purification Technology*, vol. 20, no. 2, pp. 225–234, 2000.
- [109] G. Centi, S. Perathoner, T. Torre, and M. G. Verduna, "Catalytic wet oxidation with h_2o_2 of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous fenton-type catalysts," *Catalysis Today*, vol. 55, no. 1, pp. 61–69, 2000.
- [110] M. Chamkha, B. K. Patel, J.-L. Garcia, and M. Labat, "Isolation of clostridium bifermmentans from oil mill wastewaters converting cinnamic acid to 3-phenylpropionic acid and emendation of the species," *Anaerobe*, vol. 7, no. 4, pp. 189–197, 2001.
- [111] M. Fernandez-Diaz, "Olives. in biotechnology," *Edited by rehm HJ & Reed G. Chemie*, vol. 5, pp. 379–397, 1983.
- [112] F. Salvemini, "Composizione chimica e valutazione biologica di un mangime ottenuto essicando tercammente le acque di vegetazione delle olive," *Riv Ital Sostanze Grasse*, vol. 112, pp. 559–564, 1985.

- [113] M. Fenice, G. G. Sermanni, F. Federici, and A. D'Annibale, "Submerged and solid-state production of laccase and mn-peroxidase by *panus tigrinus* on olive mill wastewater-based media," *Journal of Biotechnology*, vol. 100, no. 1, pp. 77–85, 2003.
- [114] A. B. Sassi, A. Boularbah, A. Jaouad, G. Walker, and A. Boussaid, "A comparison of olive oil mill wastewaters (omw) from three different processes in morocco," *Process Biochemistry*, vol. 41, no. 1, pp. 74–78, 2006.
- [115] J. Fiestas, R. Navarro, R. Leon, A. García, and G. M. Maestrojuán, "Depuracion anaerobia del alpechin como fuente de energia," *Grasas y Aceites*, vol. 33, no. 5, pp. 265–270, 1982.
- [116] M. Trifoni, L. Toro, and F. Veglio, "Reductive leaching of manganiferous ores by glucose and h_2so_4 : effect of alcohols," *Hydrometallurgy*, vol. 59, no. 1, pp. 1–14, 2001.
- [117] B. Terry, "Specific chemical rate constants for the acid dissolution of oxides and silicates," *Hydrometallurgy*, vol. 11, no. 3, pp. 315–344, 1983.
- [118] A. P. Prosser, "Review of uncertainty in the collection and interpretation of leaching data," *Hydrometallurgy*, vol. 41, no. 2, pp. 119–153, 1996.
- [119] R. Kumar, S. Das, R. Ray, and A. Biswas, "Leaching of pure and cobalt bearing goethites in sulphurous acid : kinetics and mechanisms," *Hydrometallurgy*, vol. 32, no. 1, pp. 39–59, 1993.
- [120] R. Hirasawa and H. Horita, "Dissolution of nickel and magnesium from garnierite ore in an acid solution," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 19, no. 1-4, pp. 273–284, 1987.
- [121] S. Yagi and D. Kunii, "Studies on combustion of carbon particles in flames and fluidized beds," in *Symposium (international) on Combustion*, vol. 5, pp. 231–244, Elsevier, 1955.
- [122] J. Villermaux, *Génie de la réaction chimique conception et fonctionnement des réacteurs. Technique et Documentation Lavoisier, Paris (1993).*
- [123] K. Bischoff, "Accuracy of the pseudo steady state approximation for moving boundary diffusion problems," *Chemical Engineering Science*, vol. 18, no. 11, pp. 711–713, 1963.
- [124] S. Bhatia, "On the pseudo steady state hypothesis for fluid solid reactions," *Chemical engineering science*, vol. 40, no. 5, pp. 869–872, 1985.
- [125] G. Bobeck and H. Su, "The kinetics of dissolution of sphalerite in ferric chloride solution," *Metallurgical transactions B*, vol. 16, no. 3, pp. 413–424, 1985.
- [126] S. Sahu, K. Sahu, and B. Pandey, "Leaching of zinc sulfide concentrate from the ganesh-himal deposit of nepal," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 37, no. 4, pp. 541–549, 2006.
- [127] W. Zhang, P. Singh, and D. Muir, "Iron (ii) oxidation by so_2/o_2 in acidic media : : Part i. kinetics and mechanism," *Hydrometallurgy*, vol. 55, no. 3, pp. 229–245, 2000.

- [128] W. Zhang, D. M. Muir, and P. Singh, "Iron (ii) oxidation by SO_2/O_2 in acidic media : Part ii. effect of copper," *Hydrometallurgy*, vol. 58, no. 2, pp. 117–125, 2000.
- [129] P. BLAZY and E.-A. JDID, "Introduction à la métallurgie extractive," *Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques*, vol. 3, no. M2230, pp. M2230–1, 1997.
- [130] F. Habashi, "Metals from ores. an introduction to extractive metallurgy. métallurgie extractive québec, quebec city, canada. distributed by laval university bookstore," 2003.
- [131] L. S. D. Glasser and I. B. Smith, "Oriented transformations in the system $\text{MnO}-\text{O}-\text{H}_2\text{O}$," *MINERALOGICAL MAGAZINE AND JOURNAL OF THE MINERALOGICAL SOCIETY*, vol. 36, no. 283, p. 976, 1968.
- [132] C. Comninellis, "Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment," *Electrochimica Acta*, vol. 39, no. 11-12, pp. 1857–1862, 1994.
- [133] K. Rajeshwar and J. G. Ibanez, *Environmental electrochemistry : Fundamentals and applications in pollution sensors and abatement*. Academic Press, 1997.
- [134] C. Seigniez, C. Pulgarin, P. Peringer, C. Comninellis, and E. Plattner, "Degradation of industrial organic pollutants. electrochemical and biological treatment and combined treatment," *Swiss Chem*, vol. 14, no. GGEC-ARTICLE-1992-002, pp. 25–30, 1992.
- [135] R. Koetz, S. Stucki, and B. Carcer, "Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. part i : Physical and electrochemical properties of SnO_2 anodes," *Journal of applied electrochemistry*, vol. 21, no. 1, pp. 14–20, 1991.
- [136] S. Stucki, R. Koetz, B. Carcer, and W. Suter, "Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes part ii : Anode performance and applications," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 21, no. 2, pp. 99–104, 1991.
- [137] C. Comninellis and C. Pulgarin, "Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO_2 anodes," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 23, no. 2, pp. 108–112, 1993.
- [138] A. Polcaro, S. Palmas, F. Renoldi, and M. Mascia, "On the performance of Ti/SnO_2 and Ti/PbO_2 anodes in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 29, no. 2, pp. 147–151, 1999.
- [139] C. Pulgarin and J. Kiwi, "Overview on photocatalytic and electrocatalytic pretreatment of industrial non-biodegradable pollutants and pesticides," *CHIMIA International Journal for Chemistry*, vol. 50, no. 3, pp. 50–55, 1996.
- [140] G. Saracco, L. Solarino, V. Specchia, and M. Maja, "Electrolytic abatement of bio-refractory organics by combining bulk and electrode oxidation processes," *Chemical Engineering Science*, vol. 56, no. 4, pp. 1571–1578, 2001.

- [141] G. Fóti, D. Gandini, C. Comninellis, A. Perret, and W. Haenni, "Oxidation of organics by intermediates of water discharge on IrO_2 and synthetic diamond anodes," *Electrochemical and solid-state letters*, vol. 2, no. 5, pp. 228–230, 1999.
- [142] R. Cossu, A. M. Polcaro, M. C. Lavagnolo, M. Mascia, S. Palmas, and F. Renoldi, "Electrochemical treatment of landfill leachate : oxidation at Ti/PbO_2 and Ti/SnO_2 anodes," *Environmental science & technology*, vol. 32, no. 22, pp. 3570–3573, 1998.
- [143] J. Iniesta, P. Michaud, M. Panizza, and C. Comninellis, "Electrochemical oxidation of 3-methylpyridine at a boron-doped diamond electrode : application to electroorganic synthesis and wastewater treatment," *Electrochemistry Communications*, vol. 3, no. 7, pp. 346–351, 2001.
- [144] U. Pagga and D. Brown, "The degradation of dyestuffs : Part ii behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests," *Chemosphere*, vol. 15, no. 4, pp. 479–491, 1986.
- [145] S. Peulon, Q. Baraize, and A. Chaussé, "Iron compounds electrodeposited onto a transparent semiconductor : Synthesis and characterisation by uv-vis spectroscopy," *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 27, pp. 7681–7688, 2007.
- [146] H. Antony, S. Peulon, L. Legrand, and A. Chaussé, "Electrochemical synthesis of lepidocrocite thin films on gold substrate eqcm, irras, sem and xrd study," *Electrochimica acta*, vol. 50, no. 4, pp. 1015–1021, 2004.
- [147] L. Ribeaucourt, E. Chassaing, G. Savidand, and D. Lincot, "Synthesis of $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ absorber using one-step electrodeposition of Cu-In-Ga precursor," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 21, pp. 7241–7244, 2011.
- [148] S. Peulon, H. Antony, L. Legrand, and A. Chausse, "Thin layers of iron corrosion products electrochemically deposited on inert substrates : synthesis and behaviour," *Electrochimica Acta*, vol. 49, no. 17, pp. 2891–2899, 2004.
- [149] A. Ithurbide, S. Peulon, F. Miserque, C. Beaucaire, A. Chaussé, and C. Poinssot, "Electrophoretic deposition of siderite thin layers : Influence of electrode potential and deposition time," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 10, pp. 2644–2648, 2010.
- [150] C. A. Martinez-Huitle and S. Ferro, "Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment : direct and indirect processes," *Chemical Society Reviews*, vol. 35, no. 12, pp. 1324–1340, 2006.
- [151] S. S. Martinez and C. L. Bahena, "Chlorbromuron urea herbicide removal by electro-fenton reaction in aqueous effluents," *Water research*, vol. 43, no. 1, pp. 33–40, 2009.
- [152] N. B. Tahar and A. Savall, "Mechanistic aspects of phenol electrochemical degradation by oxidation on a Ta/PbO_2 anode," *Journal of the electrochemical society*, vol. 145, no. 10, pp. 3427–3434, 1998.

-
- [153] N. B. Tahar and A. Savall, "Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution on bismuth doped lead dioxide : a comparison of the activities of various electrode formulations," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 29, no. 3, pp. 277–283, 1999.
- [154] N. B. Tahar and A. Savall, "Electrochemical removal of phenol in alkaline solution. contribution of the anodic polymerization on different electrode materials," *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 21, pp. 4809–4816, 2009.
- [155] M. Gattrell and D. Kirk, "A study of electrode passivation during aqueous phenol electrolysis," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 140, no. 4, pp. 903–911, 1993.
- [156] M. Gattrell and D. Kirk, "A study of the oxidation of phenol at platinum and preoxidized platinum surfaces," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 140, no. 6, pp. 1534–1540, 1993.
- [157] J. Rodriguez, M. Rodrigo, M. Panizza, and G. Cerisola, "Electrochemical oxidation of acid yellow 1 using diamond anode," *Journal of applied electrochemistry*, vol. 39, no. 11, pp. 2285–2289, 2009.
- [158] M. A. Oturan, J. Peiroten, P. Chartrin, and A. J. Acher, "Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-fenton method," *Environmental Science & Technology*, vol. 34, no. 16, pp. 3474–3479, 2000.
- [159] S. Trabelsi, N. Oturan, N. Bellakhal, and M. A. Oturan, "Electrochemical oxidation of phthalic anhydride in aqueous medium by electro-fenton process," *Journal of Environmental Engineering & Management*, vol. 19, no. 5, pp. 291–297, 2009.