

Techniques d'hydrométallurgie appliquées à la récupération des métaux dans les effluents

par François Aulas, Michel Rumeau et Bernard Tyburce

(Laboratoire de génie chimique, Centre universitaire de Savoie, B. P. 143, 73011 Chambéry.)

M. Rumeau



Depuis 1973, le monde a pris conscience de l'importance vitale des matières premières et des dépendances tant politiques qu'économiques qu'elles entraînent (1, 2).

Parallèlement à cette remise en question des modes de production et de consommation, s'est développée une prise de conscience de l'importance des équilibres écologiques dans le milieu naturel, équilibres menacés par les pollutions industrielles et domestiques (3, 6).

Ces deux aspects commencent à trouver un écho dans l'industrie. Un nouvel esprit préside à la conception d'usines et à l'amélioration de celles déjà existantes. On cherche à mieux utiliser les procédés en activité, à éviter toute perte en énergie et matières premières, et partout à réduire au maximum la pollution des milieux récepteurs. Une des principales solutions à ces trois problèmes consiste en l'élargissement et la généralisation des circuits de recyclage et de récupération. Le but à atteindre est un rendement de transformation maximal et une perte minimale par souci d'économie et/ou pour éviter toute pollution.

Nous nous intéresserons ici à la récupération des métaux, exemple de l'effort indispensable à fournir pour limiter la dépendance dont nous souffrons pour la majorité des minerais métalliques (7, 10), et pour redonner à nos rivières et à nos lacs leur transparence perdue.

F. Aulas



Dans tous les cas, la récupération aura intérêt à se faire avec les métaux à l'état solide, forme la plus concentrée (tournures, grenailles, poudres, meulures, crasses, excédents de fonderies, mitraille, laitier, ordures ménagères), en vue de leur introduction dans un circuit de réutilisation. Cependant, les procédés de fabrication ou de récupération sont tels que les métaux se trouvent la plupart du temps en solution diluée d'où il faut les extraire. Les techniques employées seront alors celles de l'hydrométallurgie. Elles permettent souvent un recyclage des solvants ou autres sels utilisés (acides, bases), ce qui contribue à la rentabilité du système et à une moindre pollution de l'environnement.

B. Tyburce



I. Source, nature et importance des rejets

Dans l'élaboration d'un métal, depuis le minerai jusqu'au produit fini, il existe un grand nombre d'étapes. De l'extraction à la purification, les procédés existants émettent des rejets liquides dans lesquels il reste des éléments à récupérer (figure 1).

Ces solutions présentent des caractéristiques variables (pH, teneur en métaux, en adjuvants, etc...) suivant le type d'industrie et les techniques employées. Il est donc important de bien connaître les processus de fabrication pour déterminer la composition la plus exacte possible de ces effluents, ce qui déterminera la technique de récupération la plus appropriée.

Les rejets liquides les plus importants se rencontrent, soit lors du

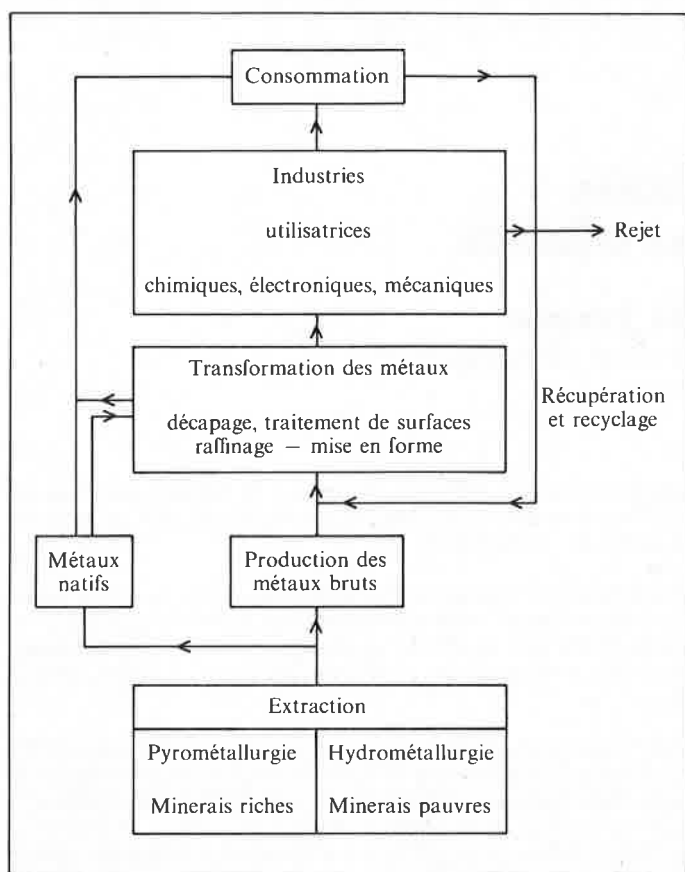


Figure 1. Schéma des principales étapes industrielles suivies par le métal.

II. Les méthodes de traitement

II.1. Méthodes de précipitation

La séparation solide-liquide est une méthode applicable à la quasi-totalité des traitements d'effluents. Depuis longtemps, son emploi s'est généralisé, notamment avec les effluents des traitements de surface. De nombreux métaux sont accessibles par cette méthode, notamment le cuivre, le nickel, le chrome, le molybdène, l'étain, le cobalt et le vanadium (13 à 16). On peut utiliser différents réactifs : sulfures, dibromo-oxine, ferrocyanure de potassium, thiocarbonates, polyélectrolytes, sulfate d'aluminium, hydroxydes, etc... (13, 17, 18).

En général, l'effluent subit un processus de conditionnement chimique, la coagulation (par des sels d'aluminium le plus souvent). Les particules insolubles sont ensuite rassemblées pour améliorer leur vitesse de décantation et la filtration : c'est la floculation. Les produits utilisés sont minéraux ou organiques. Actuellement, les floculants synthétiques (polyacrylamide surtout) sont de plus en plus employés. Le « floc » ainsi formé est ensuite décanté dans des appareils de différents types (statiques, à racleurs, cylindriques, longitudinaux, etc...). Les boues formées sont ensuite déshydratées sur des lits de séchage, des filtres presses, des centrifugeuses. Tous ces procédés conduisent à la formation de boues qui constituent des réserves en métaux non négligeables (19) :

- les boues primaires des industries extractives contiennent de grandes quantités de métaux, mais assez peu d'éléments de valeur,
- les quantités de matières premières métalliques contenues dans les boues des industries de transformation des métaux sont modestes, mais beaucoup d'éléments intéressants y sont contenus ; ce sont le cuivre, le zinc, le chrome et le nickel (traitement de surface),
- enfin, les boues des industries chimiques et parachimiques, notamment celles des industries photographiques, recèlent des métaux intéressants (argent).

traitement hydrométallurgique des minerais pauvres, soit après élaboration du métal lors des traitements de surface qu'il subit (décapage, galvanoplastie, revêtement, etc...). Toutes ces opérations comportent des bains de traitement ou de rinçage qui, après usure, sont souvent rejetés.

Les qualités et quantités des métaux ainsi rejetés sont loin d'être négligeables : par exemple, les estimations de 1977 pour les effluents de traitement de surface donnent, pour la France, 4 000 t par an, tous métaux confondus avec les répartitions suivantes : chrome : 45 %, zinc : 25 %, nickel : 16 %, cuivre : 10 %, cadmium : 2 %, or et argent : 2 % (11).

Il faut souligner la nécessité du recyclage, à chaque étape et dans chaque domaine, afin d'éviter deux inconvénients majeurs, le mélange et la dilution :

- le mélange de plusieurs éléments dans un effluent est préjudiciable à la récupération. Si la méthode est spécifique, il faut autant d'étage que d'éléments à récupérer ; si la méthode n'est pas spécifique, une séparation ultérieure s'impose. Dans les deux cas, la multiplication des étapes nuit au rendement global du procédé,
- la dilution provoque toujours une augmentation d'« entropie » (12), qui se traduit par une plus grande dépense d'énergie lors de la récupération. Dans ce cas, seule une technique de récupération à faible coût peut être envisagée, car il est nécessaire de recourir à une étape préliminaire de concentration pour amener la solution à une teneur rendant le traitement efficace.

Pour la récupération, les métaux ne présentent pas tous le même intérêt. On peut en effet, estimer la valeur d'un métal récupéré en tenant compte de deux facteurs :

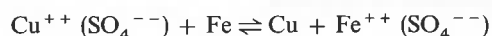
- le coût du minerai brut,
- le coût de l'élaboration et du traitement du métal.

L'intérêt de la récupération ne dépend donc pas uniquement du rendement et de la complexité du traitement, mais aussi de facteurs économiques extérieurs qui pourront imposer une récupération alors qu'elle paraît très onéreuse.

II.2. La cémentation

La cémentation consiste à réduire un cation métallique par un métal plus réducteur et de moindre valeur. C'est la plus vieille méthode d'élaboration d'un métal sous forme pulvérulente à partir de solution de lixiviation du cuivre ou d'effluents de traitement de métaux précieux.

L'attaque d'un minerai par une solution acide (H_2SO_4 en général) permet la mise en solution du métal à extraire. Soit par exemple la réaction avec le cuivre et le fer :



Les métaux réducteurs utilisés sont le fer (disponible en grande quantité dans les vieilles ferrailles) et le zinc (pouvoir réducteur très important).

Le rendement de la cémentation est plus important quand on élimine le métal de la surface du réducteur.

Depuis ces 20 dernières années, de grands efforts ont été effectués pour améliorer ce procédé. On obtient ainsi des puretés satisfaisantes : entre 95 et 99 % pour le cuivre (20). Malgré cela, cette méthode peut avantageusement être remplacée. La Bagdad Copper Corporation, un des principaux producteurs de cuivre, a remplacé ses installations de cémentation par l'extraction liquide-liquide suivie d'une électrolyse.

II.3. Méthode électrochimique

Le principe général de cette technique consiste en la réduction des cations métalliques sur des électrodes. L'emploi de cette méthode est

très généralisé, notamment pour la récupération du nickel, du cuivre et des métaux précieux (22 à 24). La concentration minimale moyenne en cations métalliques doit être de 10 g/l (25); cette méthode s'accompagne donc souvent de préconcentration (extraction liquide-liquide, résines échangeuses d'ions). C'est un excellent procédé final pour récupérer un produit pur, de grande valeur. Les électrodes utilisées peuvent être en titane, en plomb, en graphite. Le tableau I résume les domaines principaux d'application et les métaux purifiés par cette méthode.

Tableau I. Domaine d'application de l'électrolyse pour les métaux

Métaux	Procédés	Remarques	Références
Cadmium	Solution décapage acide, eau de rinçage.	Concentration initiale par échange d'ion.	26, 27, 28.
Chrome	Eau de rinçage des bains de chromage, passivation.	Réduction de Cr (+ VI) à Cr (+ III).	28, 29, 26.
Cuivre	Solution décapage polissage électrolytique et chimique, eau de rinçage, solution des mines.	> 15 mg/l, concentration par échange d'ion.	28, 31.
Or	Eau de rinçage, solution décapage, circuits imprimés.		32, 29, 31.
Fer	Solution des mines.		31, 33, 22.
Argent	Eau de rinçage, solution de l'industrie photographique, électronique.		32, 34, 35, 31, 33.
Étain	Décapage.		32.
Zinc	Galvanoplastie		32, 28, 36, 37.

Le choix de la densité de courant appliquée et la complexation du cation métallique permettent d'obtenir le métal sous différentes formes (grenailles, poudres, plaques, etc...).

II.4. L'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide a initialement été utilisée par l'industrie nucléaire pour le traitement de minerais d'uranium ou de thorium, la fabrication de zirconium sans hafnium, le recyclage des combustibles irradiés, ...

Actuellement cette méthode est très employée pour l'extraction sélective d'un métal à partir des solutions de lixiviation. L'opération consiste à agiter les solutions de lixiviation avec un solvant organique non miscible à l'eau. Le métal est extrait sélectivement par la phase organique laissant toutes les impuretés solubles dans la phase aqueuse. Les deux phases sont ensuite séparées, et la réextraction est faite dans une solution aqueuse qui passe ensuite à l'électrolyte.

Les extractants utilisés sont acides (13, 17, 18, 25, 38), basiques (amines primaires, secondaires, tertiaires surtout), chélatants (réactifs « Lix » et « Kelex ») ou neutres (T.B.P.).

Les appareils d'extractions peuvent être caractérisés par leurs modes de fonctionnement : étages séparés avec mélange et décantation complète à chaque étage, échange continu sans décantation ou à décantation partielle.

De nombreux métaux sont récupérables par cette technique : cuivre, plomb, nickel, zinc, cadmium, manganèse, molybdène, vanadium (21, 39 à 41).

Le C.E.A. et Ugine Carbone ont mis au point un procédé de séparation et de purification du molybdène. Aux U.S.A., on sépare le cuivre, le nickel et le cobalt des nodules polymétalliques, ainsi que les constituants du mélange cobalt-nickel (42).

L'inconvénient majeur de cette technique réside dans la perte d'extractants qui sont très chers. Aussi cette méthode est fortement concurrencée par les résines échangeuses d'ions.

II.5. L'échange d'ions

C'est un excellent procédé de concentration et de purification des solutions diluées. Par percolation de solutions sur des colonnes de résines échangeuses d'ions, convenablement choisies en fonction du milieu considéré, certains ions sont fixés préférentiellement. La « régénération » des colonnes, par une solution annulant le pouvoir de fixation, permet de récupérer les ions à une forte concentration.

Les principaux utilisateurs des échangeurs d'ions solides ont été d'abord l'industrie alimentaire et l'industrie pharmaceutique. L'échange d'ions est actuellement utilisée pour la concentration, la récupération et la séparation d'ions métalliques à partir de divers types de solutions tels que les eaux de rinçage des ateliers de galvanoplastie (43), les liqueurs résiduelles, les eaux de drainage des mines (44), les eaux résiduelles venant de circuits de flottation (45), les solutions de bains de filages de viscose (46), les solutions issues de la lixiviation des cendres de pyrites (47), les eaux résiduelles des usines de galvanoplastie (48, 49), les solutions de lixiviation (50 à 54), etc...

Cette méthode est souvent employée pour la concentration, avant évaporation ou électrolyse de certains métaux (jusqu'à 25-35 g/l).

D'un emploi généralisé pour les eaux de rinçage, l'utilisation de résines cationiques est cependant difficile pour les bains de galvanoplastie très acides. La récupération des métaux dans de tels milieux ne peut être effectuée que dans quelques cas particuliers où l'ion métallique est sous forme de complexe anionique : fer en milieu chlorhydrique, zirconium, uranium en milieu sulfurique, ... Il faut remarquer que les réactions de complexation sont encore peu employées dans l'industrie hydrométallurgique.

La tendance actuelle à traiter les minerais de plus en plus pauvres va favoriser le développement de l'échange d'ions. Cette méthode s'adapte, de plus, aux cas particuliers rencontrés dans les industries métallurgiques ; elle diminue le volume des effluents et facilite ainsi les transports pour un traitement ultérieur. La technique d'utilisation des échangeurs d'ions en lits fixes implique un fonctionnement discontinu des installations. Pour pallier à cet inconvénient, de nombreuses techniques d'utilisation des échangeurs d'ions en continu ont été étudiées (55), soit à contre-courant, soit en lit fluidisé. Ces dernières ne peuvent être utilisées dans le traitement des minerais (56), quelle que soit la taille de l'installation.

II.6. Autres méthodes

Il existe de nombreuses autres méthodes dont l'emploi n'est pas généralisé, mais qui permettent de résoudre efficacement certains cas particuliers :

- les procédés thermiques tels le séchage, l'évaporation, l'incinération,
- l'utilisation de bactéries (57, 58),
- la réduction par l'hydrogène (59),
- l'adsorption sur charbon actif (60), pour le manganèse par exemple.

II.7. Les procédés à membranes

Connus depuis longtemps et développés depuis peu, les procédés à membranes offrent un large champ de possibilités dans le domaine de l'élimination/concentration (61 à 64).

Pour les sels métalliques, ces techniques sont bien adaptées :

- 1) elles ne nécessitent pas d'ajouts de produits chimiques ;
- 2) elles ne dénaturent pas les produits traités ;
- 3) elles utilisent peu d'énergie ;
- 4) elles ne sont pas spécifiques.

1) Ces méthodes sont indépendantes des réactions chimiques, car elles différencient les ions en solution et le solvant. Il n'est pas nécessaire de former des espèces chimiques données.

2) A la fin d'un traitement de recyclage, on doit obtenir le même

produit, pour pouvoir facilement le réinjecter dans le circuit. Il ne doit subir aucune transformation chimique. Pour les procédés de récupération, la forme finale doit être facilement manipulable. Les procédés classiques donnent naissance à des boues qui doivent être déshydratées et conditionnées, alors que les procédés à membrane conservent aux produits leur forme initiale.

3) Sur le plan énergétique, ces méthodes de séparation sont assez économiques. Elles n'utilisent qu'une énergie de pompage (cas de l'osmose inverse, l'ultrafiltration et la piézodialyse) ou directement une énergie électrique (électrodialyse).

4) Ces méthodes présentent généralement l'intérêt de concentrer toutes les espèces présentes dans la solution, sans spécificité. Pour l'osmose inverse, par exemple, et dans le cas de traitements employant des adjuvants, on n'observe aucune perte, les membranes arrêtant aussi bien le métal que l'adjuvant. Le solvant traité est pur, le concentrat peut être recyclé.

II.7.1. L'osmose inverse

L'osmose est un phénomène connu depuis longtemps, mais son application à l'osmose inverse est assez récente. Son principe consiste en un transfert de solvant au travers d'une membrane perm-sélective sous l'action d'un gradient de pression. Elle connaît un grand développement dans le traitement des eaux saumâtres et, depuis quelque temps, s'oriente aussi vers la concentration de solution valorisables (65 à 68).

L'avantage de cette technique consiste :

1) en un très bon rendement de récupération,

2) en une souplesse d'utilisation due à des petits modules de faible encombrement et à une automatisation facilement réalisable,
3) en une consommation énergétique relativement modeste (pompage),
4) en un investissement réduit facilement amortissable (69 à 71).

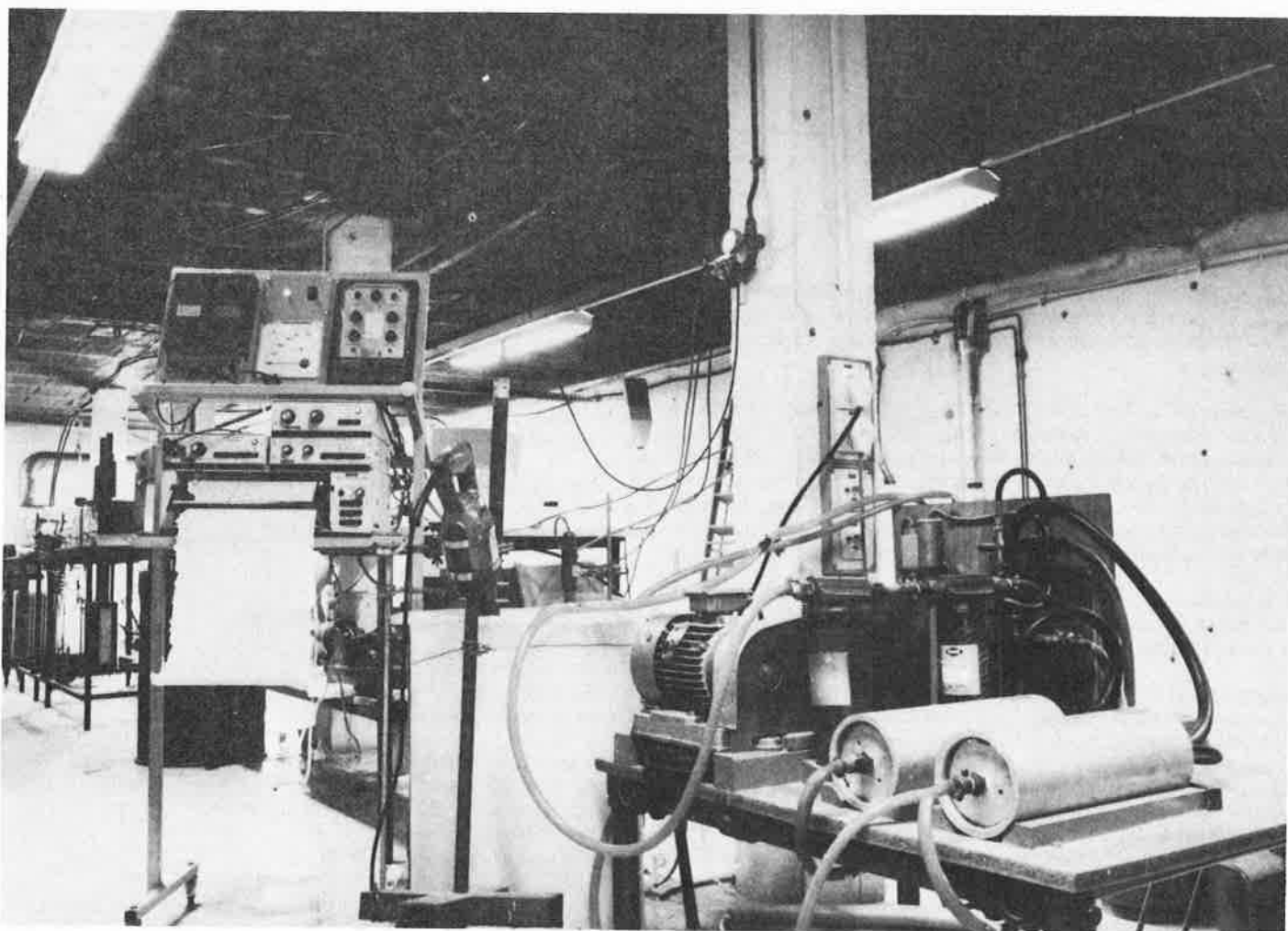
1) Le taux de rejet est toujours important (entre 90 et 99,9 %). La concentration des espèces se fait donc avec peu de pertes.

2) Suivant les cas, les modules peuvent être équipés de différentes membranes (acétate de cellulose, polyamide aromatique, polysulfones sulfonées, ...) dont les gammes de sélectivité et de résistance aux différents agents chimiques et physiques sont complémentaires. Ce type d'installation peut trouver sa place aussi bien dans les petits ateliers de traitement de surface que dans les grandes installations (traitement des eaux de drainage des mines par exemple). La conception modulaire de l'osmose inverse permet en outre, d'imaginer des traitements à plusieurs étages.

3) Dans certains cas, les hautes pressions habituelles (50 à 80 bars) ne sont pas nécessaires et des pressions plus faibles conduisent aux mêmes rendements (72), ce qui limite la dépense énergétique.

4) L'équipement en matériels des unités d'osmose inverse n'est pas très coûteux. Son amortissement est rapide et, de plus, il est possible de diminuer le coût global du procédé par des récupérations. De nombreuses études économiques, sur des projets déjà réalisés, l'ont abondamment montré (73-76).

D'un emploi très généralisé pour le traitement des eaux saumâtres,



Pilote d'osmose inverse

(Membranes de polyamides, modules Du Pont de Nemours)

L'osmose inverse se développe actuellement dans les secteurs suivants :

- traitement de surface : bain de rinçage; placage chromique; nickelage (bain Watts); zingage, cuivrage,
- eaux de drainage acide des mines,
- métaux précieux (or, argent).

Traitements de surface

● Bains de rinçage :

De nombreux auteurs ont étudié cette application, tant sur le plan théorique que pratique (77 à 83). Les bains les plus étudiés sont les eaux de rinçage, faiblement acides. Le traitement permet une régénération du bain, donc une économie de produits, et une récupération des métaux en solution. Avec les nouvelles membranes résistant au pH extrêmes (84), les bains morts commencent à être traités.

● Placage chromique :

Dans la majorité des cas, le milieu très acide n'est pas favorable à un bon rendement de récupération, alors que les températures réelles des bains le favorisent (85). Certains préconisent d'abord une neutralisation par NaOH (86); dans ce cas, le taux de rejet peut atteindre 98 %. Des schémas de traitement élaborés ont été testés (81, 87) et permettent une récupération à un prix de revient très raisonnable.

● Nickelage :

La toxicité du nickel n'est plus à démontrer (88 à 90). D'autre part, sa récupération est facile avec des membranes d'acétate de cellulose (taux de rejet de 99 %) (74). Compte tenu de son importance quantitative et qualitative, l'amortissement financier d'une installation de recyclage peut se faire dans une période allant de 3 à 20 mois (76, 71).

● Zingage-cuivrage :

Pour ces deux métaux, de comportement très voisin, les études donnent de très bons résultats (53, 76, 82, 91). Dans ce cas, les pH extrêmes, qui impliquaient une dégradation rapide des membranes d'acétate de cellulose, ne sont plus un facteur limitant avec les nouvelles membranes chimiques très résistantes (84).

Eaux de drainage des mines

Dans les procédés d'extractions des minerais, de lixiviation acide ou basique des métaux, il existe toujours des solutions diluées qui contiennent encore des métaux. L'osmose inverse est bien adaptée à leur récupération (92 à 99).

Métaux précieux

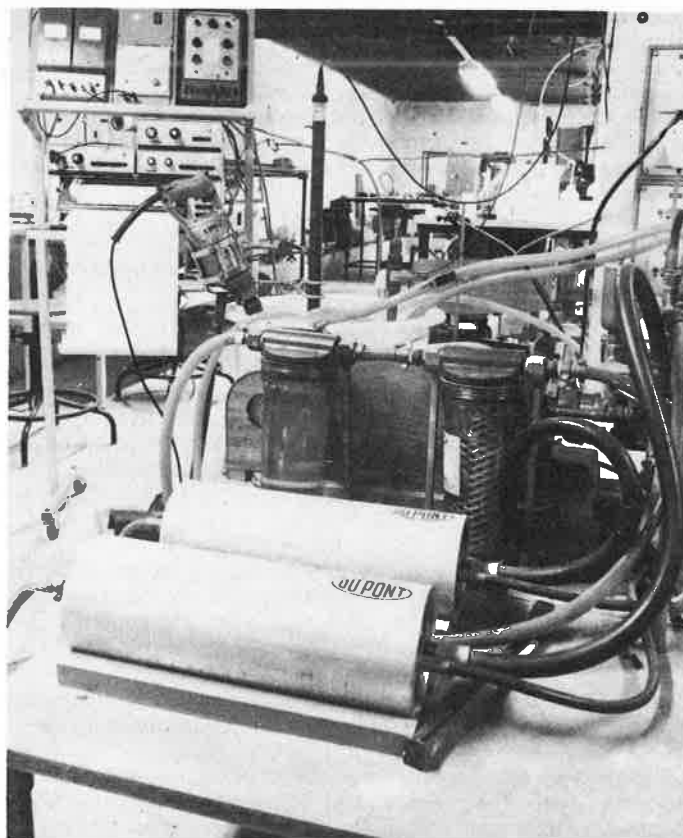
Les bains de fixation des négatifs de film couleurs et des photos couleurs sur papier contiennent de l'argent à récupérer. L'osmose inverse est un très bon procédé pour concentrer ces solutions avant de récupérer l'argent par électrolyse (100, 101). De même, dans les bains de dépôts d'or allié (102), ou dans les solutions de déchets stériles d'or, une récupération non négligeable est possible (103 à 105).

II.7.2. L'ultrafiltration

L'ultrafiltration est un phénomène de transfert de masse, à travers une membrane microporeuse, sous l'effet d'un gradient de pression.

Elle se différencie de la filtration et de la microfiltration par la taille des particules retenues (inférieures à 0,3 μm); les particules colloïdales ne sont pas sensibles aux seules forces de gravité, mais aussi à d'autres forces (électrostatique, mouvement brownien). En revanche, les macromolécules dissoutes dépendent des phénomènes de diffusion et sont susceptibles de se déformer sous l'effet des forces de cisaillement à l'intérieur des pores de la membrane (106). L'étude théorique de ces phénomènes est assez délicate et commence seulement à se structurer (107 à 109).

L'ultrafiltration est assez peu utilisée pour la récupération des métaux. Ceci tient essentiellement au fait que les métaux, même solvatés, ne sont pas de taille suffisante pour être arrêtés par des membranes ultrafiltrantes de type courant.



Pilote d'osmose inverse réalisé au laboratoire. Au premier plan, les modules d'osmose inverse. A l'arrière plan, au centre, les bacs de réactions avec agitation et sondes; à gauche, la régulation IPL de pH.

Des auteurs ont cherché néanmoins de nouvelles membranes permettant le traitement des effluents de galvanoplastie. Ils ont pu mettre en évidence de bonnes performances avec des membranes poreuses chargées négativement (110) pour des solutions de cuivre, de zinc et de nickel.

D'autres recherches s'orientent vers la fabrication de membranes spéciales, plus résistantes, chimiquement ou mécaniquement (111 à 113).

II.7.3. Dialyse, électrodialyse, piézodialyse

La dialyse, l'électrodialyse et la piézodialyse ont toutes trois comme base le même principe : migration d'ions au travers d'une membrane échangeuse d'ions.

Dialyse

C'est le procédé le plus simple. Une membrane anionique ou cationique sépare deux compartiments. Si un compartiment contient une solution plus concentrée, les ions diffusent au travers de la membrane jusqu'à l'équilibre des potentiels chimiques de part et d'autre : le transfert se fait sous l'influence d'un gradient de concentration.

Cet équilibre s'instaure très lentement; si l'on veut accélérer le processus on peut appliquer, de part et d'autre de la membrane, une différence de potentiel (électrodialyse) ou de pression (piézodialyse).

Électrodialyse

Cette technique combine le caractère sélectif des résines échangeuses d'ions avec la force d'entraînement d'un potentiel électrique appliqué à des électrodes de grande surface séparées par des membranes alternativement anioniques et cationiques. Sous l'influence du champ électrique, les cations vont migrer vers la cathode en traversant les membranes cationiques. Ainsi, à partir d'une solution saline, on aura alternativement une solution épurée et une solution surconcentrée (114 à 120, 71).

Cette méthode est surtout utilisée pour le traitement des eaux saumâtres (121).

Elle s'est étendue à des cas particuliers comme la régulation en sels des bains morts d'acide chromique (87, 122).

Les principaux obstacles à son développement sont la polarisation ionique à la surface des membranes, la grande résistance du milieu à faible concentration, et la tenue dans le temps des membranes et des électrodes.

Piézodialyse

Pour accélérer le transfert des ions, on peut appliquer une pression.

III. Comparaisons des diverses méthodes

Les méthodes décrites présentent chacune des avantages et s'appliquent dans des domaines précis. Cependant, on peut essayer d'en comparer les coûts. Récemment, une telle comparaison a été effectuée à partir d'installations déjà existantes (127), d'où l'on tire la figure 2.

On constate que l'osmose inverse, contrairement à toutes les autres méthodes, est économiquement intéressante pour des installations de petite taille, de la dimension d'un atelier de galvanoplastie par exemple.

Pour des installations de grande taille, des méthodes comme la précipitation ou l'extraction liquide-liquide deviennent compétitives.

Les méthodes à membranes permettent la concentration de tous les éléments en solution tandis que la cémentation et les méthodes électrochimiques sont spécifiques. Dans le cas d'un traitement secondaire, quand on a déjà traité, concentré et séparé les produits, ces méthodes rendent possible la récupération de métaux sous forme solide.

L'osmose inverse demande des pressions appliquées élevées pour vaincre la pression osmotique de la solution et pour que le débit de perméat soit acceptable. Pourtant, on peut réduire les coûts de fonctionnement en travaillant à basse pression (128), en couplant l'osmose inverse avec une pompe solaire (129), et en récupérant de l'énergie sur le circuit de concentration par l'intermédiaire de turbines en remplacement des vannes.

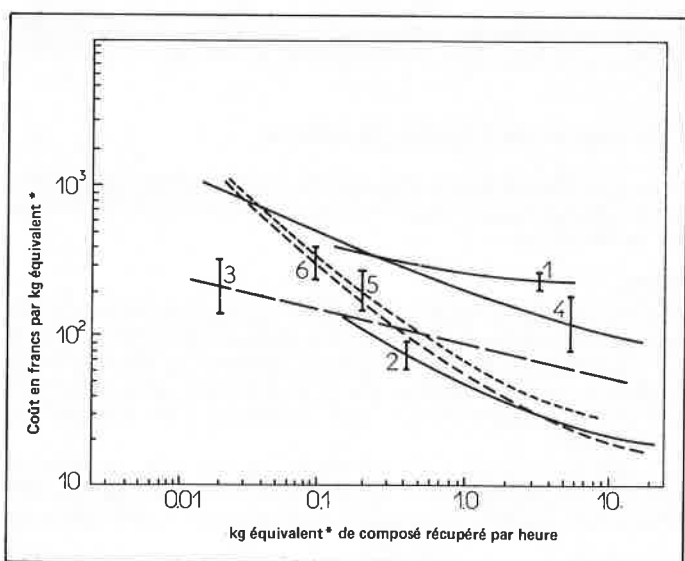


Figure 2. Coûts comparés des technologies de récupération des composés ioniques (1977) (d'après Blackburn J. W.) (*) Masse équivalente du composé ionique en kg.

1. Évaporation de saumure de 1 à 50 % ; 2. Évaporation de saumure de 10 à 50 % ; 3. Osmose inverse avec prétraitement (solution de 0,1 à 1 % ; 4. Échange d'ions ; 5. Extraction liquide-liquide ; 6. Électrodialyse.

Dans ce cas, on observe un flux de sel à travers la membrane, contrairement à l'osmose inverse où c'est un flux de solvant qui traverse la membrane.

Des auteurs ont développé des membranes mosaïques anioniques et cationiques (123 à 126) permettant simultanément la migration d'anions et de cations, donc globalement du sel total.

Cette méthode reste encore peu utilisée car ses possibilités réelles sur des bains industriels ne sont pas bien connues et les coûts de fonctionnement ne sont pas déterminés exactement. Néanmoins, elle semble être une technique d'avenir qui pourra s'insérer dans le large éventail offert par les techniques de membrane.

Dans ces méthodes utilisant des membranes, le principal obstacle au transfert de solvant ou de soluté, est la diffusion unidirectionnelle due à la géométrie de support membranaire.

On peut, par ailleurs, agir sur les paramètres cinétiques (concentration et coefficient de transfert du soluté dans la membrane) en modifiant la forme chimique du soluté par l'intermédiaire de réactions de complexation (130 à 133).

Les techniques hydrométallurgiques appliquées à la récupération des métaux dans les effluents sont nombreuses et variées. En plus, des techniques désormais classiques, telles la cémentation ou l'extraction liquide-liquide, de nouvelles méthodes se sont peu à peu développées. Il s'agit de procédés utilisant des membranes synthétiques. Actuellement ce sont surtout l'osmose inverse et l'électrodialyse qui ont trouvé le plus d'applications dans la récupération des métaux.

En ce qui concerne l'ultrafiltration et la piézodialyse, les applications actuelles sont plus rares, mais on peut espérer de rapides développements. Ainsi, les méthodes récentes utilisant les membranes paraissent présenter un avenir prometteur.

Bibliographie

- (1) P. Cloud, *Ecologist*, 1977, 7, 273.
- (2) F. Aulas, B. Tyburce et M. Rumeau, *Inf. Chim.*, 1979, 187.
- (3) E. S. K. Chian, *Aiche Symp. Ser.*, 1975.
- (4) G. Pignet, Thèse 1978, série B, n° 74, n° de série 58.
- (5) J. Ganter, *Inf. Chim.*, 1975, 148, 133, 143.
- (6) F. M. Patrick et M. Loutit, *Wat. Res.*, 1976, 10, (4), 333.
- (7) M. C. R. Kammel et M. W. Lieber, *Galvanotech.*, 1977, 68, 789.
- (8) Commission d'information sur l'approvisionnement en matières premières minérales, 1973, Paris.
- (9) Bureau d'information et de prévision économique, 1977, Paris.
- (10) La Documentation française, « Les matières premières minérales », 1975, Paris.
- (11) M. C. Gonzalez, Dossier Rumeau, 1977, 110, ARIST (diffusion restreinte).
- (12) Y. Paystre, *Bull. Tech. Suisse Romande*, 1974, 11, (5), 1.
- (13) A. D. Sheuchik, *Géol. Zh.*, 1969, 29, (3), 102.
- (14) J. Marmagne, *Trait. Surf.*, 1975, 138, 41.
- (15) J. Marmagne, *ibid.*, 1975, 139, 53.
- (16) J. McNutt et A. Wuilloud, *Galvano-organo*, 1976, 468, 733.
- (17) U. S. Patent, n° 3518.171.
- (18) U. S. Patent, n° 3374.091.
- (19) A. Andrew, P. Cochran, C. Lawrence et D. R. George, *Resource recovery and conservation*, 1976.
- (20) K. Hussain et M. Rumeau, *Inf. Chim.*, 1977, 171, 247.
- (21) M. J. Fishman et R. R. Midgett, *Adv. Chem. Series*, 1968, 73, 253.
- (22) J. C. Catonne, *Trait. Surf.*, 1975, 135, 55.
- (23) J. Four, *Elect. Fr.*, 1976, 81, (1), 11, 12.
- (24) I. D. Enchev, K. G. Kharizanov et A. M. Aleksandrov, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.*, 1975, 13, (9), 764.
- (25) B. D. Barlner, *Annual Conf.*, 1974.
- (26) B. Surfleet, *Elect. Pow.*, 1970, 16, 411.
- (27) S. Marshall, *Poll. Rem. Handbook*, New Jersey, 1973.
- (28) *Chem. Eng.* 1973, 11, 78.

- (29) V. A. Crowle, *Wat. Poll. Cont.*, 1972, **71**, 636.
- (30) R. Pinner, *Met. Fin. J.*, 1967, **13**, 334.
- (31) A. T. Kuhn, *Chem. Ind.*, 1971, 946.
- (32) B. Surfleet et V. A. Crowle, *Trans. Inf.*, 1972, **50**, 227.
- (33) R. O. Dannebert et J. M. Maurice, *U.S. Bureau of mines RI*, 1972, 7683.
- (34) Kodack Publication, J. 28, New York, 1969.
- (35) M. L. Schreiber, *J. Soc. Mot. Pict. Eng.*, 1974, **74**, 505.
- (36) Zinc wastes and their utilisation, Hot Dip-Galvanised Association Calcutta, 1975.
- (37) N. P. Alen, Final year project report, Portsmouth, 1971.
- (38) J. A. Tallmadge, *IPEC, Process. design. and devel.*, 1967, **6**, (4), 419.
- (39) R. R. Brooks, B. J. Presley et I. R. Kaplan, *Talanta*, 1967, **14**, (7), 809.
- (40) M. J. Fishman et J. Mallory, *J. Wat. Poll. Control. Fed.*, 1963, **40**, (2), 67.
- (41) F. J. Macie, *Envir. Sci. Technol.*, 1967, **1**, (2), 164.
- (42) G. M. Ritcey, A. W. Ashbrook et B. M. Lucas, *CIM Bull.*, 1975, **68**, 753.
- (43) H. L. Beohnor et A. B. Mindler, *Ind. Eng. Chem.*, 1949, **41**, 448.
- (44) I. M. Abrams, R. C. Knuff et C. J. Lewis, *Brevet Fr.*, 1966, **1**, 433, 760.
- (45) V. I. Demidov, *Tsvet. Metall.*, 1967, **40**, (8), 44.
- (46) H. G. Morave, H. Rueckert et F. Furrer, U.S. Patent, 1967, **3**, 305.
- (47) T. D. Ionscu, *Rev. Roum. Chim.*, 1968, **13**, (1), 81.
- (48) H. Boll, *Galvanotechnik*, 1969, **60**, (3), 198.
- (49) K. Jacobsen et R. Laska, *Pollut. Engng.*, 1977, **9**, 10, 12.
- (50) V. B. Pimenov et V. N. Startsev, *Cvetn. Metall.*, 1972, **8**, 9.
- (51) B. N. Laskorin, V. A. Goldobina et A. M. Kopanev, *ibid.*, 1973, **2**, 21.
- (52) V. B. Pimenov et V. N. Startsev, *ibid.*, 1973, **4**, 15.
- (53) E. L. Kazantsev, B. M. Rogov et I. F. Khudyakov, *ibid.*, 1973, **6**, 27.
- (54) D. Naden et J. P. Evans, *J. Appl. Chim. Biotech.*, 1974, **24**, 687.
- (55) R. C. Clayton, *Soc. Chem. Ind.*, Londres, 1969, 98.
- (56) D. R. Georges et J. B. Rosenbaum, *ibid.*, 155.
- (57) S. Kojima et K. Kagaku, *Chem. Abst.*, 1969, **33**, (10), 921.
- (58) H. L. Ehrlich et S. I. Fox, *J. App. Microbio.*, 1967, **115**, (1), 135.
- (59) W. Pusch, *Galvanotechnik*, 1976, **67**, 12.
- (60) G. R. Bell, Res. Devel. Progress, report 201, U.S. Office of saline water, 1966.
- (61) A. Maurel, *Rev. Gen. Elect.*, 1977, **86**, (5), 396-398.
- (62) D. Pepper, *Chem. Indust.*, 1977, **20**, *Chem. Engr.*, 1978, **339**, 916, 918.
- (63) M. C. Porter et L. Nelson, Recent Devel. in Separ. Sci. SRC Press Cleveland Ohio, 1972.
- (64) F. D. Dryden, Works hop on wastewater and reuse, South Lake Tahore, 1970.
- (65) G. Farkas, *Surfaces*, 1976, **15**, (102), 17, 31.
- (66) J. Baujard, *Trait. Surf.*, 1973, 119.
- (67) V. S. Sastri, *J. Sci. Ind. Res.*, 1976, **88**, 90.
- (68) Y. Taniguchi, *Chem. Econ. Engng. Rev.*, 1978, **10** (1), 18.
- (69) R. L. Goldsmith, ASME, Am. Soc. Mech. Eng., Conf. Environ. Syst., Seattle, New York 1974, **26**, 1, 8.
- (70) E. Klein, *J. Memb. Sci.*, 1977, **2** (4), 349, 364.
- (71) J. B. Graig, C. R. Gardner et P. Meares, *Effl. Wat. Treat. J.*, 1975, **15** (5), 230, 242; (7) 345, 356.
- (72) A. K. Gnosh et K. K. Sirkar, *I. Inst. Eng.*, 1977, **57** (3), 107.
- (73) Congress of Institute of Metal Finishing, *Trait. Surf.*, 1975, **139**.
- (74) G. Belfort, *Desalination*, 1977, **21**, 285, 300.
- (75) A. Colomb, *Plating*, 1970 (7), 1001; 1973 (5), 482; 1974 (10), 931.
- (76) J. M. Rovet et J. J. Allard, Contrat 73.7.1645.00 DGRST, 1975.
- (77) R. G. Donnelly, R. L. Goldsmith, K. J. McNulty et M. Tan, *Plating.*, 1974, **5**, 432.
- (78) A. R. Hauck et S. Sourirajan, *J. Wat. Poll. Cont. Fed.*, 1972, **44** (7), 1372.
- (79) D. D. Spatz, Proceedings, Second Symp. on hasardous Chemicals handling and disposal, 1971, 58.
- (80) W. Goetzelmann, *Galvanotechnik*, 1973, 64.
- (81) A. Golomb, *Plating.*, 1974, **61** (10), 931.
- (82) E. Bertorelle, *Galvanotechnica*, 1976, **27** (9), 155.
- (83) J. P. Zumbunn, *Surfaces*, 1973, **12**, 35.
- (84) R. J. Petersen et K. E. Cobian, *Plat. Surf. Finish.*, 1976, 6.
- (85) H. Masuda, C. Kamizawa et M. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1976, **49** (3), 675.
- (86) A. Golomb, *Elect. Met. Finish.*, 1973, **26** (10), 12, 15.
- (87) L. Hartinger, *Galvanotechnik*, 1977, **68** (8), 721.
- (88) P. Doudoroff, *Sew. Ind. Wastes*, 1956, **28**, 1020.
- (89) J. R. Jones, « Fish and Water Pollution », Londres, 1964.
- (90) G. W. Malaney, *Serv. Ind. Wastes*, 1959, **31**, 1309.
- (91) V. S. Sastri, *Sep. Sci.*, 1977, **12** (3), 257.
- (92) A. Riedinger, J. Schultz, F. Diluzio et C. Hunter, U.S. office of Saline Water Research and Developpement, 1966, 69.
- (93) R. C. Wilmoth, D. G. Mason et M. Gupta, U.S. Nat. Techn. Inf. Ser., 1972, 213721.
- (94) A. Riedinger et J. Schultz, Off. Sal. Wat. Report, 1966, 217.
- (95) S. Kremer, A. Riedinger et J. H. Sleight, *ibid.*, 1970, 586.
- (96) R. G. Rosehart, *J. Chem. Engng.*, 1973, **51** (6), 788.
- (97) A. V. Bell, *Can. Inst. Min. Bull.*, 1974, 73.
- (98) R. G. Rosehart, *Can. J. Chem. Engng.*, 1973, **51**, 12.
- (99) R. C. Wilmoth et R. D. Hill, Am. Inst. Min. Petr., 1972.
- (100) L. G. Daignault, *J. App. Photo. Engng.*, 1977, **3** (2), 93.
- (101) J. G. Mahoney, M. Powley et L. E. West, Memb. Sci. Tech. New York, 1970.
- (102) D. R. Mason et A. Blair, *Galv. Org.*, 1975 (9), 457.
- (103) A. J. Gilmore, *Ext. Metall. Div.*, 1968, 68.
- (104) A. J. Gilmore et W. A. Gow, *Dept. Min. Tech. Serv.*, 1963, 145.
- (105) R. F. Coulter, *Trans. Can. Inst. Min. Metall.*, 1962, **55**, 200.
- (106) P. Aptel, *Inf. Chim.*, 1977, **170**, 135.
- (107) H. C. Butcher et N. Jarkness, Asp. Env. Prot. Int. Londres, 1972.
- (108) M. Pierrard, Rapport DGRST, 73, 7, 1708.
- (109) X. Marze, Colloque « Groupe Français d'Étude et d'Application des Polymères », 1976.
- (110) D. Bhattacharyya, D. P. Schaaf et R. B. Grieves, *J. Chem. Engng.*, 1976, **54**, 3.
- (111) J. P. Moncouyoux, J. P. Faurie et R. Kohlmuller, *Verres réfractaires*, 1977, **31** (4), 405, 432.
- (112) M. Rinaudo, Contrat DGRST 73.1030.
- (113) M. Monnerie, Contrat DGRST 74.7.0164.
- (114) K. M. Joshi et G. M. Ganu, *Ind. J. Technol.*, 1976, **14**, 12.
- (115) C. Gavach, *Rev. Gen. Electr.*, 1977, **86**, 5.
- (116) M. Bender et J. K. Moon, *J. Chem. Soc.*, 1975, 1.
- (117) A. M. Potteau, Y. Prigent et M. Chemla, *J. Chim. Phys.*, 1975, **72**, 1.
- (118) E. Hoffer et O. Kedem, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Devel.*, 1972, **11**, 2.
- (119) K. Hattenbach et K. Kneifel, *Desalination*, 1977, **21**, 3.
- (120) L. T. Yu et R. Messina, *Rev. Gen. Elect.*, 1977, **86**, 5.
- (121) A. Maurel, *Rev. Gén. Elect.*, 1977, **86**, (5), 381, 396 (6), 480, 486.
- (122) R. Lumbroso, Techn. Electr. Ind. Sep., Congr. Versailles, 1977.
- (123) F. B. Leitz, J. Shorr et A. McRae, Third OSW Conf. on Reserve Osmosis, 1972.
- (124) J. N. Weinstein et S. R. Caplan, *Science*, 1968, **167**, 70.
- (125) U. Merten, *Desalination*, 1966, **1**, 297.
- (126) S. R. Caplan et D. C. Mickulely, Ion Exchange, New York, 1966.
- (127) J. W. Balckburn, *Chem. Eng.*, 1977, **84** (22), 33, 41.
- (128) J. Goodall, *Filtr. Sep.*, 1977, **14** (6), 649.
- (129) A. Maurel, Dessalement et énergie solaire, Rap. int. CEA, novembre 1977.
- (130) B. Tyburce, F. Aulas, M. Rumeau et M. Renaud, Concentration de solutions métalliques par ultrafiltration : effets de la complexation sur les performances du procédé. Journées du G.R.U.T.E.E., Pau, janvier 1979.
- (131) F. Aulas, B. Tyburce et M. Rumeau, *Talanta*, 1978, **24**, 132.
- (132) F. Aulas, M. Rumeau et B. Tyburce, *Talanta*, 1979, **26**, 103.
- (133) F. Aulas, M. Rumeau et B. Tyburce, Influence de la formation de complexes en solution sur le passage de solutés à travers une membrane. G.F.P. Nancy, novembre 1977.