

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**N° D'ordre :
Série :**

**UNIVERSITE MENTOURI – CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE**

THÈSE

**En vue de l'obtention
DU DOCTORAT EN SCIENCES
EN GENIE DES PROCEDES**

Par

BOULKROUNE Nadjet

**Détermination des paramètres
d'interactions des espèces présentes lors de la purification de
l'acide phosphorique**

Jury

Mr M. BENCHEIKH LEHOCINE	Professeur , Université de Constantine	Président
Mr A. H. MENIAI	Professeur , Université de Constantine	Rapporteur
Mr D. BARKAT	Professeur , Université de Biskra	Examineur
Mr A. HASSEINE	Maitre de conférences, Université de Biskra	Examineur
Mr M. CHIKHI	Maitre de conférences, Université de Constantine	Examineur

12/12/2012

Remerciements

D'abord je remercie **Dieu le tout puissant** pour m'avoir donné toutes les forces pour mener à terme ce travail.

La présente étude n'aurait pas été possible sans le bienveillant soutien de certaines personnes. Et je ne suis pas non plus capable de dire dans les mots qui conviennent, le rôle qu'elles ont pu jouer à mes côtés pour en arriver là. Cependant, je voudrais les prier d'accueillir ici tous mes sentiments de gratitude qui viennent du fond de mon cœur, en acceptant mes remerciements.

Mes premiers remerciements vont d'abord à mon directeur de thèse, le professeur **A.H.Meniaï**, qui m'a accompagnée tout au long de ma formation. Sa disponibilité et ses généreux secours au cours de certains de mes moments difficiles ont été d'une très grande qualité, et d'un immense réconfort; merci infiniment Monsieur *Meniaï*.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Mr le professeur **Bencheikh Lehoucine Mossaab**, qui m'a fait l'honneur de présider le jury.

Je remercie aussi Mr **Djamel Barkat**, professeur à l'Université de Biscra, Mr **Abdelmalek Hassaine**, Maître de conférences à l'Université de Biskra et Mr **Mustapha Chikhi**, Maître de conférences à l'Université de Constantine pour m'avoir fait honneur et plaisir en acceptant d'examiner ce travail.

Ma gratitude s'adresse aussi à ceux qui ont été tour à tour mes collègues de laboratoire « **LIPF** », pour leurs conseils, et pour leur aide inestimable en fin de thèse.

Je souhaite également remercier **le personnel du Département de Chimie Industrielle**.

Mes plus profonds remerciements vont à mes parents. Tout au long de mon cursus, ils m'ont toujours soutenu, encouragé et aidé. Ils ont su me donner

toutes les chances pour réussir. Qu'ils trouvent, dans la réalisation de ce travail, l'aboutissement de leurs efforts ainsi que l'expression de ma plus affectueuse gratitude.

Je termine enfin ces remerciements en dédiant cette thèse de doctorat à toute ma famille et mes amis que j'ai eus la chance d'avoir à mes côtés, qui m'ont soutenu tout au long de ces années de travail.

Sommaire

Titre	Page
<ul style="list-style-type: none">• Liste des figures• Liste des tableaux• Nomenclature • Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités sur l'acide phosphorique	
I.1 Introduction	3
I.2 Présentation	3
I.3 Propriétés de l'acide phosphorique	4
I.4 Utilisations principales de l'acide phosphorique	5
I.5 Procédés de fabrication de l'acide phosphorique	6
I.5.1 Procédé par voie sèche	6
I.5.2 Procédés par voie humide	8
I.5.2.1 Origine des variétés d'impuretés renfermées par l'acide phosphorique de voie humide	10
I.5.2.2 Raisons de la purification de l'acide phosphorique de voie humide	11
I.5.3 Comparaison des deux procédés	11
I.6 Toxicité des métaux lourds contenus dans l'acide phosphorique	12
I.6.1 Le Cuivre	12
I.6.2 Le Cadmium	12
I.6.3 Le Zinc	13
I.6.4 Le magnésium	13
I.6.5 Le plomb	13
<ul style="list-style-type: none">• Chapitre II : Différentes méthodes de purification de l'acide phosphorique	
II.1 Introduction	15

II.2 Différentes méthodes de purification de l'acide phosphorique	15
II.2.1 Adsorption	15
II.2.2 Les résines échangeuses d'ions	16
II.2.3 La flottation	17
II.2.4 La précipitation chimique	17
II.2.5 L'électrolyse	18
II.2.6 Extraction liquide- liquide	19
II.2.6.1 Extraction liquide-liquide en chimie analytique	21
II.3 Quelques travaux réalisés sur la purification de l'acide phosphorique par extraction liquide-liquide	23
<ul style="list-style-type: none"> • Chapitre III : Modélisation de la purification de l'acide phosphorique 	
III.1 Introduction	34
III.2 Différentes étapes de purification de l'acide phosphorique	34
III.3 La modélisation de l'extraction liquide-liquide	35
III.3.1 Modèle de complexation	35
III.3.1.1 Application du modèle	36
III.3.1.2 Organigramme	38
III.3.2 Modèles thermodynamique	40
III.3.2.1 Modèles thermodynamique pour les systèmes électrolytes	40
III.3.2.2 Modèles thermodynamique pour calculer le coefficient d'activité	43
III.3.2.3 Estimation des paramètres d'interaction	46
III.3.2.4 Méthode numérique	47
III.4 Algorithme de calcul des équilibres liquide-liquide	49
III.4.1 Organigramme du code de calcul des équilibres	50
<ul style="list-style-type: none"> • Chapitre IV : Résultats et discussion 	
IV.1 Introduction	52
IV.2 Equilibre chimique et processus de complexation	52
IV.2.1 Validation du code de calcul	52

IV.2.2 Application du modèle sur la purification de l'acide phosphorique contaminé par les ions du magnésium	55
IV.2.2.1 Effet de la concentration du complexant sur le rapport de complexation	55
IV.2.2.2 Effet de la concentration initiale de l'acide phosphorique sur le rapport de complexation	56
IV.2.3 Application du modèle sur la purification de l'acide phosphorique contaminé par les ions du cadmium	57
IV.2.3.1 Effet de la concentration du complexant sur le rapport de complexation	57
IV.2.3.2 Effet de la concentration initiale de l'acide phosphorique sur le rapport de complexation	59
IV.2.4 Application du modèle sur la purification de l'acide phosphorique contaminé par les ions du zinc	60
IV.2.4.1 Effet de la concentration du complexant sur le rapport de complexation	60
IV.2.4.2 Effet de la concentration initiale de l'acide phosphorique sur le rapport de complexation	61
IV.2.5 Application du modèle sur la purification de l'acide phosphorique contaminé par les ions du cuivre	62
IV.2.5.1 Effet de la concentration du complexant sur le rapport de complexation	62
IV.2.5.2 Effet de la concentration initiale de l'acide phosphorique sur le rapport de complexation	63
IV.2.6 Application du modèle sur la purification de l'acide phosphorique contaminé par les ions du plomb	64
IV.2.6.1 Effet de la concentration du complexant sur le rapport de complexation	64
IV.2.6.2 Effet de la concentration initiale de l'acide phosphorique sur le rapport de complexation	65
IV.3 Processus d'extraction	65
IV.3.1 Extraction des ions du magnésium	66
IV.3.2 Extraction des ions du cadmium	67

IV.3.3 Extraction des ions du zinc	67
IV.3.4 Extraction des ions du cuivre	68
IV.3.5 Extraction des ions du plomb	69
IV.4 Paramètres d'interactions	69
IV.4.1 Premier système : H_3PO_4-Mg^{2+}-DNNSA	70
IV.4.2 Deuxième système H_3PO_4-Cd^{2+}-D2EHDTPA	73
IV.4.3 Troisième système: H_3PO_4-Zn^{2+}- Cyanex 301	76
IV.4.4 Quatrième système: H_3PO_4-Cu^{2+}- LIX 622	79
IV.4.5 Cinquième système: H_3PO_4-Pb^{2+}- Cyanex 302	82
<ul style="list-style-type: none">• Conclusion générale	86
<ul style="list-style-type: none">• Références bibliographiques	88
<ul style="list-style-type: none">• Annexes	
<ul style="list-style-type: none">• Travaux publiés	

Liste des Figures

Figure I.1 : Formule de l'acide phosphorique.....	3
Figure I.2 : Flowcheet simplifié d'un procédé par voie sèche.....	7
Figure I.3 : Flowsheet simplifié d'un procédé par voie humide.....	9
Figure II.1 : Schéma d'une électrolyse simple.....	18
Figure II.2 : Schéma de principe de l'extraction liquide- liquide.....	20
Figure III.1 : Organigramme du programme de calcul de la composition du système.....	39
Figure III.2: Organigramme du code de calcul des équilibres.....	51
Figure IV.1 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et calculés pour tous les systèmes testés.....	54
Figure IV.2 : Effet de la concentration du complexant sur le rapport de complexation pour différentes concentrations de l'acide phosphorique $[H_3PO_4]$: 4.55M, 8.91M	56
Figure IV.3: Effet de la concentration initiale de l'acide phosphorique sur le rapport de complexation pour différentes concentrations de complexant [DNNSA]: 0.2M, 0.3M, 0.4M, 0.5M, 0.6 M et a $[Mg^{2+}] = 0.02M$	57
Figure IV.4: Effet de la concentration du complexant sur le rapport de complexation	57
Figure IV.5: Effet de la concentration du complexant sur le rapport de complexation pour $[Cd^{2+}] : 6.67 \cdot 10^{-3}M$, et $[H_3PO_4]$: 4.5M, 8.9 M.....	58
Figure IV.6: Effet de la concentration initiale de l'acide phosphorique sur le rapport de complexation pour différentes concentrations du complexant $[D_2EHDTPA]$:0.01M, 0.02M, 0.03M, 0.04M	59
Figure IV.7 : Effet de la concentration du complexant sur le rapport de complexation pour différentes concentrations de l'acide phosphorique et $[Zn^{2+}] = 0.3mM$	60
Figure IV.8 : Effet de la concentration initiale de l'acide phosphorique sur le rapport de complexation	61

Figure IV.9 : Effet de la concentration du complexant sur le rapport de complexation pour $[\text{Cu}^{2+}]$: 0.8mM, et à $[\text{H}_3\text{PO}_4]=0.36 \text{ M}$; 7.31M.....	62
Figure IV.10 : Effet de la concentration initiale de l'acide phosphorique sur le rapport de complexation.....	63
Figure IV.11 : Effet de la concentration du complexant sur le rapport de complexation pour $[\text{Pb}^{2+}]$: 0.5mM et à $[\text{H}_3\text{PO}_4]=0.36 \text{ M}$; 7.31M.....	64
Figure IV.12 : Effet de la concentration initiale de l'acide phosphorique sur le rapport de complexation.....	65
Figure IV.13 : Comparaison entre les courbes de distributions expérimentale et théorique de distribution de MgA_26HA entre la phase aqueuse et la phase organique.....	66
Figure IV.14 : Comparaison entre les courbes de distributions expérimentale et théorique de distribution de CdR_2 entre la phase aqueuse et la phase organique.....	67
Figure IV.15 : Comparaison entre les courbes de distributions expérimentales et théorique de distribution du ZnR_2	68
Figure IV.16: Comparaison entre les courbes de distributions expérimentales et théorique de distribution du CuR_2	68
Figure IV.17 : Comparaison entre les courbes de distributions expérimentales et théorique de distribution du PbR_2	69

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principales caractéristiques physiques de l'acide phosphorique.....	5
Tableau I.2 : Composition type de quelques minerais de phosphate (en % massique).....	10
Tableau I.3 : Propriétés des éléments chimiques Cu, Cd, Zn.....	14
Tableau II.1 : Avantages et inconvénients d'électrolyse simple.....	19
Tableau II.2 : Application de l'extraction liquide-liquide.....	21
Tableau III.1 : Description des systèmes à modélisé.....	37
Tableau IV.1: Paramètres d'interaction de référence a_{ij}^* -cas du magnésium.....	70
Tableau IV.2 : Les paramètres $\delta_{ij,m}$ cas du magnésium.....	71
Tableau IV.3: Paramètres d'interaction de référence cas du cadmium.....	73
Tableau IV.4 : Les paramètres $\delta_{ij,m}$ cas du cadmium.....	74
Tableau IV.5: Paramètres d'interaction de référence cas du zinc.....	76
Tableau IV.6 : Les paramètres $\delta_{ij,m}$ cas du zinc.....	77
Tableau IV.7: Paramètres d'interaction de référence cas du cuivre.....	79
Tableau IV.8 : Les paramètres $\delta_{ij,m}$ cas du cuivre.....	80
Tableau IV.9: Paramètres d'interaction de référence cas du plomb.....	82
Tableau IV.10 : Les paramètres $\delta_{ij,m}$ cas du plomb.....	83

Nomenclature

A : Paramètre de Debye-Huckel
a, a* : Paramètres d'interaction
b : Paramètre de Debye-Huckel
F : Fonction objective
G : Fonction molaire de Gibbs
I : Force ionique
K : Constante d'équilibre
M_m : Masse molaire du solvant m (kg/kmol)
n : Nombre de mole (mol)
N : Nombre de composants
P : Pression
q : L'aire de surface
r : L'aire de volume
R : Constante des gaz parfaits
T, t : Températures
u : Paramètre d'énergie d'interaction
x_i : Fraction molaire de l'espèce i
z : Paramètre de l'UNIQUAC
Z_i : Nombre de charge de l'ion i

Lettres grecque

α : Paramètre de simplexe
β : Paramètre de simplexe
Δ : Pas de concentration
γ : Paramètre de simplexe
γ_i : Coefficient d'activité symétrique du composant i
γ_i* : Coefficient d'activité non-symétrique du composant i
δ_{ij,m} : Paramètre d'interaction
θ_i : Fraction de l'aire de surface du composant i
μ_i : Potentiel chimique
φ_i : Fraction de l'aire de volume du composant i
ξ : Constante diélectrique

Indices

C : Combinatoire

D-H : Debye-Huckel

ion : Ion

sol : Solvant

R : Résiduel

UNI : UNIQUAC

Exposants

i : Itération i

C : Combinatoire

E : Propriété d'excès

E* : Propriété d'excès unsymétrique

R : Résiduaire

°,* : Etat de référence

∞ : Dilution infinie

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

L'acide phosphorique est un composé chimique classé en deuxième position dans la production mondiale des acides après l'acide sulfurique [1], il présente une grande importance au niveau industriel telles que la fabrication des fertilisants (85 % environ), le traitement de surface des métaux, dans l'industrie pharmaceutique et de la fermentation, dans le traitement des eaux usées, pour les produits de nettoyage, dans les liants pour réfractaires, pour la chimie minérale et aussi dans l'industrie alimentaire, etc.[2].

L'acide phosphorique est essentiellement obtenu à partir de la roche de phosphate qui est une roche sédimentaire ou magmatique suivant la provenance [3]. Généralement il peut être produit selon deux voies principales. La première est connue comme étant le procédé humide qui consiste dans la mise en solution de minerais de phosphates par de l'acide suffisamment fort [4] : acide sulfurique, chlorhydrique ou nitrique. En générale, c'est l'acide sulfurique qui est le plus utilisé. Cela ne pas dû uniquement a des raisons économiques mais surtout du fait que les produits de la réaction à savoir l'acide phosphorique en solution et le sulfate de calcium peuvent être séparés facilement par filtration. De plus, les frais d'entretien sont moins élevés dans les installations utilisant l'acide sulfurique, c'est le procédé le plus utilisé, tandis que la deuxième est connu comme étant une voie basée sur un procédé thermique dans lequel la roche de phosphate est réduite à des éléments qui sont ensuite oxydés et hydratés pour obtenir l'acide phosphorique.

Le premier procédé (procédé humide) étant la méthode qui nous intéresse dans cette étude, et partant du fait de sa fréquence d'utilisation élevée, elle conduit à des acides phosphoriques de différentes concentrations contenant des impuretés qui étaient présentes soit dans le minerai de départ soit entraînées par les réactifs utilisés dans le procédé de préparation. Certaines peuvent être valorisées comme l'uranium, le vanadium et les terres rares. D'autres au contraire sont gênantes et doivent être éliminées comme l'arsenic, le molybdène et les métaux lourds (Zn^{2+} , Cu^{2+} ect) [5].

La préoccupation croissante des chercheurs concernant la contamination de l'acide phosphorique a multiplié les efforts énormes à mettre en œuvre les techniques diverses de

purification. De nombreuses études ont été entreprises en vue d'éliminer les impuretés contenues dans l'acide phosphorique, ces études sont basées sur différentes voies : la cristallisation, l'évaporation, la fixation sur des terres filtrantes, la précipitation et l'extraction liquide-liquide. La majorité de ces travaux sont de nature expérimentale d'où l'intérêt d'une modélisation de ce processus. Par conséquent ce travail peut être considéré comme une tentative de modélisation de procédé de purification de l'acide phosphorique par extraction liquide-liquide, partant de considérations purement théoriques de thermodynamique et de transfert de matière entre phases. Comme systèmes d'étude on a considéré la contamination de l'acide phosphorique par les ions de magnésium, cadmium, zinc, cuivre et de plomb. Dans cette étude les données nécessaires pour la modélisation des toutes les ions déjà cités sont rapportée dans la littérature [6-10].

Le manuscrit sanctionnant a été structuré de telle sorte qu'après cette introduction générale qui donne une idée sur la nature du problème à étudier ainsi que sur les objectifs à atteindre, en insistant au préalable sur la contamination de l'acide phosphorique par les ions métalliques et l'importance de leur élimination, le premier chapitre a été consacré à une étude générale sur l'acide phosphorique, sa fabrication et l'étude de la source de sa contamination. Le deuxième chapitre présente les différentes techniques de purification de l'acide phosphorique ainsi qu'une étude bibliographique sur les travaux publiés qui s'intéressent à la purification d'acide phosphorique par extraction liquide-liquide. Le troisième chapitre concerne la modélisation du processus de purification et présente aussi la méthode numérique utilisée dans le but d'optimiser les paramètres d'interaction. Le quatrième chapitre a été consacré pour la représentation des résultats obtenus, ainsi que leur discussion. Finalement une conclusion générale résume tous les résultats importants auxquels cette étude a aboutis tout en précisant les perspectives de ce travail.

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS SUR L'ACIDE

PHOSPHORIQUE

Chapitre I

Généralités sur l'acide phosphorique

I.1 Introduction

Ce chapitre présente des généralités sur l'acide phosphorique¹, se basant surtout sur une analyse de ses propriétés physico-chimiques, ses procédés de fabrication thermique et humide ainsi que les impuretés qu'il peut renfermer.

I.2 Présentation

L'acide phosphorique (Figure I.1) pur ou phosphate d'hydrogène ou encore acide ortho phosphorique est une substance solide blanche. Il contient le phosphore P, qui est un élément nécessaire dans tous les phénomènes de croissance animale ou végétale [4]. Il fond à 42,4°C pour former un liquide incolore visqueux. Il est très soluble dans l'eau [2].

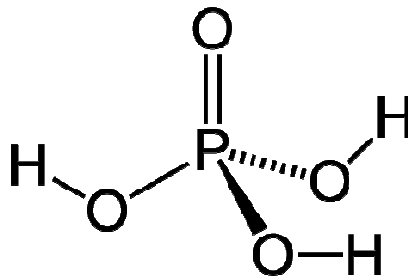
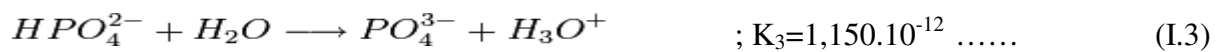
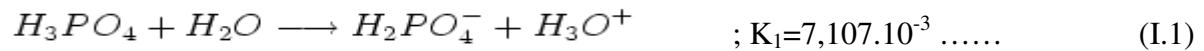


Figure I.1 : Formule de l'acide phosphorique

¹ Voir Annexe 1

I.3 Propriétés de l'acide phosphorique

- A l'état pur et anhydre, l'acide phosphorique se présente sous forme d'un produit cristallisé incolore et hygroscopique.
- C'est un triacide capable de céder trois protons H^+ pour former des bases tels que le dihydrogénophosphate, l'hydrogénophosphate, et l'orthophosphate selon les réactions de dissociation suivantes [11]:



Les K 's sont les constantes d'équilibres des réactions de dissociation données à 25°C.

- L'acide phosphorique est ininflammable et non explosible. Par contre, son action sur les métaux s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène qui est, lui, très inflammable et donne avec l'oxygène de l'air un mélange explosif entre 4 et 75 % en volume dans l'air. L'acide phosphorique peut également donner des mélanges inflammables ou explosibles avec les nitrates, les chlorates et le carbure de calcium [12].
- H_3PO_4 est corrosif vis-à-vis des métaux ferreux, du zinc, de l'aluminium. L'acier inoxydable, le cuivre, le bronze, le laiton résistent bien à l'acide pur, mais sont attaqués par l'acide industriel ou technique. Seuls résistent bien le plomb, le carbone et le graphite, certains élastomères et l'ébonite (température limite : 100 à 110°C) [12].
- Les principales caractéristiques physiques de l'acide phosphorique pur et de certaines solutions commerciales sont les suivantes :

Tableau I.1 : Principales caractéristiques physiques de l'acide phosphorique [13]

Masse molaire	98 g/mol
Point de fusion	42,35°C (pur) 21 °C (a 85%) 17,5°C (a 75%)
Point d'ébullition	213°C (pur) 158°C (a 85%) 135°C (a 75%)
Densité (D_4^{25})	1,874 (pur) 1,685 (a 85%) 1,574 (a 75%)
Pression de vapeur	4 Pa à 20°C (pur) 200 Pa à 20°C (a 85%) 75 Pa à 20°C (a 75%)

I.4 Utilisations principales de l'acide phosphorique

L'acide phosphorique ou surtout sa forme moléculaire P_2O_5 est parmi les matières importantes de l'industrie chimique et c'est souvent le deuxième acide le plus utilisé après H_2SO_4 . Sa production annuelle se situe aux alentours de 65 MT, elle était de 40 MT vers la fin des années 70 [4].

L'acide phosphorique sous forme de solution aqueuse est essentiellement utilisé dans les applications suivantes [14] :

- La fabrication d'engrais superphosphates ;
- La synthèse de détergents et de diverses formes de phosphates ;
- Le décapage et le traitement antirouille de surfaces de métal ;
- Le nettoyage des surfaces métalliques et autres surfaces dures telles que les tuiles et la porcelaine ;
- Le nettoyage des équipements de production de l'industrie alimentaire ;
- Les liants pour les matériaux réfractaires et céramiques ;
- L'industrie alimentaire, comme agent acidifiant, notamment dans le cola ;
- Le traitement des eaux usées ;
- La coagulation du latex de caoutchouc ;

- Les catalyses acides en pétrochimie ;
- La synthèse de produits pharmaceutiques ;
- Agent régulateur d'acidité, antioxydant ;
- Teinture dans l'industrie textile ;
- La fabrication des fertilisants.

I.5 Procédés de fabrication de l'acide phosphorique

L'acide phosphorique est produit de deux manières [4]:

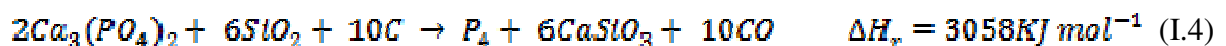
- Par voie sèche.
- Par voie humide, il s'agit d'une mise en solution de minerais de phosphates par de l'acide suffisamment fort, c'est le procédé le plus utilisé.

I.5.1 Procédé par voie sèche

Les procédés industriels par voie sèche sont plutôt basés sur des réactions en phase gazeuse. La première étape est naturellement d'obtenir le phosphore sous forme élémentaire (P_4 par ailleurs ou phosphore blanc, $T_f=33^\circ\text{C}$ et $T_b=280^\circ\text{C}$). Pour extraire le phosphore sous sa forme élémentaire à partir de minerai, (soit par exemple $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), on doit d'abord faire une réduction de ce minerai dans un four électrique. Comme en métallurgie, on utilise du coke comme réducteur et la réaction se passe dans le four à une température moyenne supérieure à 1500°C (voir jusqu'à 2000°C). Le phosphore obtenu est ensuite oxydé par l'oxygène ($1200\text{-}1300^\circ\text{C}$) dans un autre réacteur, puis absorbé par de l'eau.

Les étapes et réactions successives sont [4]:

– Réduction



La silice joue un rôle de fondant, elle retient les métaux sous forme de silicates et elle conduit à la formation d'un laitier facile à séparer.

– Combustion- Peroxydation

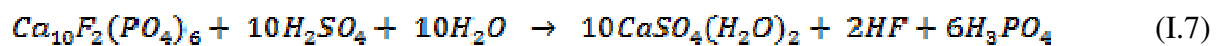


Le procédé est plus cher mais une compensation vient de l'obtention d'acide phosphorique plus concentré qui peut titrer presque 90% en H_3PO_4 (soit 65% de P_2O_5) et il est possible d'aller jusqu'à l'obtention d'acide pur. Ce procédé produit aussi de plus petites quantités (dizaines de tonnes par jour). L'acide ainsi synthétisé trouve des utilisations dans des procédés où une grande pureté (plus grande concentration) est exigée. C'est le cas des applications de chimie fine comme la pharmaceutique [4].

I.5.2 Procédés par voie humide

Les procédés industriels humides sont basés sur l'attaque de minerais naturels contenant du phosphore par de l'acide sulfurique concentré (75-98%). En général, les minerais sont du type fluorophosphate de calcium carbonaté, accompagné souvent par du fer et de l'aluminium, la formule chimique est du genre $Ca_{10}F_2(PO_4)_6-nF_2(F, CO_3)_n$. Le chlore ou l'hydroxyde remplace parfois le fluor. Un minerai très utilisé est la fluoroapatite ou $Ca_{10}F_2(PO_4)_6$ facilement trouvé en Asie, en Afrique et en Amérique mais assez peu en Europe.

Dans le cas du minerai de fluoroapatite, la réaction chimique globale de base avec l'acide sulfurique est :



Cette réaction est globalement exothermique et elle se déroule dans un grand réacteur cuve parce que tout se passe en phase liquide vu que l'acide d'attaque est liquide. Ce réacteur cuve sera parfaitement mélangé pour faciliter les transferts physiques de matières, favoriser les réactions chimiques et les transferts de chaleur. Après la réaction, on passe à une phase de filtration qui sert à éliminer les sulfates non solubles comme $CaSO_4$. Le mélange filtré, contenant l'acide phosphorique, n'est pas très riche en phosphore (30% de P_2O_5 ou 41.4% de H_3PO_4) et les traitements ultérieurs visent à séparer et purifier l'acide obtenu. On peut passer de 42% en poids de H_3PO_4 à 62%, voire 75%, mais cela dépend typiquement des procédés.

La figure I.3 montre un "flowsheet" simplifié d'un procédé par de voie humide, où le réacteur cuve et la filtration du mélange représentent les étapes clés et donc les gros investissements [4].

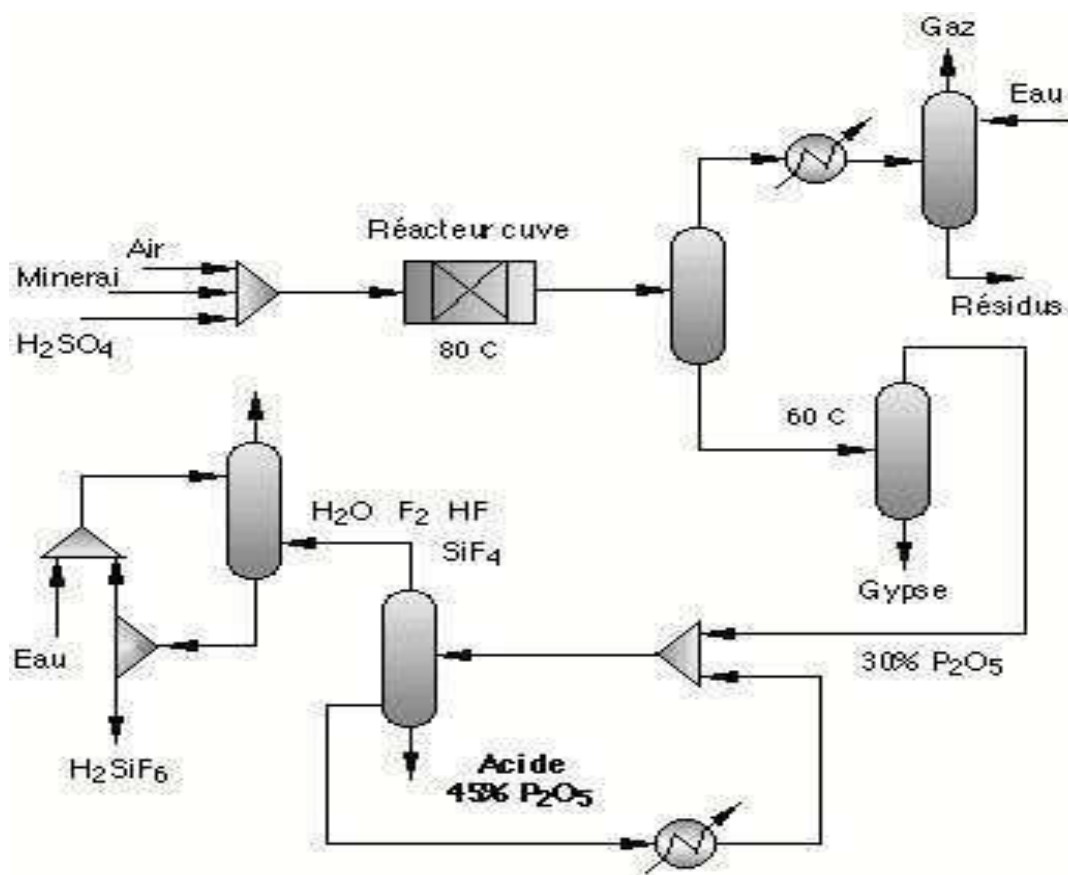


Figure I.3 : Flowsheet simplifié d'un procédé par voie humide [4]

En fait, ce procédé d'obtention n'est pas trop cher mais il ne fournit pas non plus un acide très concentré (75% en H_3PO_4 maximum). Par contre, les tonnages journaliers dépassent les milliers de tonnes. Dans ce procédé, on obtient également en grande quantité, un sous-produit valorisable qui est le gypse ou $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$. Cette matière est notamment utilisée pour faire du plâtre, c'est-à-dire $(\text{CaSO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$, à condition bien sûr que le marché soit capable d'absorber ce sous produit car dans le cas contraire, il pose un gros problème d'élimination (le stockage en terril devient une solution de plus en plus rejetée). D'autres sous-produits comme les dérivés du fluor ont actuellement trouvé des débouchés (fabrication de cryolithe, pâtes dentifrices, CFC, traitement de surface, etc.) et sont traités à part entière. L'introduction de silice permet d'obtenir l'acide fluosilicique ou H_2SiF_6 , qui conduit plus facilement à la cryolithe [4].

Pour plus de détails une description des différents procédés de fabrication de l'acide phosphorique est insérée en annexe 1.

I.5.2.1 Origine des variétés d'impuretés renfermées par l'acide phosphorique de voie humide

La richesse d'un minerai souvent désigné sous le terme de phosphate s'exprime par sa teneur en équivalent P_2O_5 . Suivant les gisements et l'enrichissement minéralurgique subi, les teneurs en P_2O_5 des phosphates habituellement traités dans les unités de production d'acide phosphorique varient de 28% à 37% en masse de P_2O_5 mesurée sur le produit sec. La qualité d'un phosphate s'apprécie par sa teneur en P_2O_5 ainsi que par la nature et les teneurs des diverses impuretés incluses dans la matrice et dans la gangue minérale [12]. Ces impuretés comprennent des matières minérales telles que des matériaux siliceux colloïdaux, des composés d'aluminium de fer, de calcium, de magnésium, des métaux lourds (arsenic, cadmium) et les matières organiques [15]. On trouvera dans le tableau I.2 des compositions types des phosphates marchands issus des principaux gisements mondiaux de minerais [12].

Tableau I.2 [12]: Composition type de quelques minerais de phosphate (en % massique)

Origine	États-Unis		Djebel-Onk (Tébessa- Algérie)	Togo	Jordanie	U.R.S.S (Kola)
	Floride	Caroline du Nord				
Composition						
H ₂ O total	2,90	0,35	0.8 - 1	1,32	1,8	0,57
P ₂ O ₅ (produit sec)	29,15	30,52	28.8 - 29.5	35,70	32,60	39,14
CO ₂	4,40	5,88	7 - 7.8	2,05	5,26	1,00
F	3,76	3,60	3.3 - 3.5	4,04	4,09	3,18
SO ₃	1,35	2,35	2.7 - 3.4	0,35	1,45	0,11
SiO ₂	10,15	3,60	2.2 - 2.4	4,21	3,09	1,85
CaO	44,15	48,83	49.49 - 49.6	50,40	52,30	50,96
Al ₂ O ₃	1,44	0,51	0.4 - 0.5	1,15	0,25	0,73
Fe ₂ O ₃	0,87	0,85	0.35 - 0.4	0,85	0,19	0,68
MgO	0,46	0,56	1.4 - 1.7	0,11	0,25	0,06
Na ₂ O	0,69	1,23	0.3 - 0.38	0,28	0,48	0,47
K ₂ O	0,21	0,15	0.1 - 0.2	0,09	0,12	0,19
Cl	0,016	0,035	400ppm	0,069	0,035	0,009

I.5.2.2 Raisons de la purification de l'acide phosphorique de voie humide

Au cours de ces dernières années, les exigences des utilisateurs de l'acide phosphorique sont devenues de plus en plus élevées concernant l'élimination des impuretés renfermées par l'acide phosphorique, surtout les métaux lourds et ceci pour plusieurs raisons [15]:

Les ressources en phosphate naturel de haute pureté et ayant une faible teneur en métaux lourds ont diminué ;

L'acide phosphorique utilisé dans l'industrie alimentaire est jusqu'à une date récente obtenu par le procédé par voie sèche qui fournit un acide dont le taux en impuretés est faible. Cependant, ce procédé est énergivore. Le besoin s'est donc fait sentir de purifier l'acide phosphorique fabriqué par le procédé de voie humide au moyen des techniques économiquement rentables ;

Pour des raisons d'environnement, de nombreux pays (pays Européens, Etats-Unis,...) ont exigé des réglementations limitant la teneur en métaux lourds en particulier le cadmium dans l'acide phosphorique servant à la production des engrais et les produits pour alimentations animales ou d'autres produits finis plus élaborés. En effet, des études entreprises dans l'industrie agricole portant sur les problèmes de métaux lourds ont jugé que le cadmium est un élément dangereux en raison de sa longue période biologique.

Ainsi, il a été constaté qu'une exposition prolongée d'animaux à du cadmium conduit à une protéinurie et à des lésions rénales ;

Parmi les impuretés présentes dans l'acide phosphorique, le magnésium constitue l'impureté la plus gênante car il conduit à l'apparition de précipités entraînant la formation de dépôts ou de boues dans les conduites des installations. Ces boues ou dépôts s'accompagnent de pertes non négligeables en P_2O_5 . De plus, les impuretés en magnésium conduisent à des difficultés bien connues par les spécialistes lors de la plupart des traitements ultérieurs de l'acide phosphorique (fabrication d'engrais, fabrication d'acide superphosphorique,...).

I.5.3 Comparaison des deux procédés

Actuellement dans l'industrie, c'est le procédé par voie humide qui est le plus utilisé et il représente environ 90% de la fabrication d'acide phosphorique dans le monde. Pratiquement, le procédé par voie humide fournit la majeure partie de l'acide phosphorique

utilisé comme matière première dans la fabrication des engrais car il n'est pas nécessaire d'avoir de l'acide tout à fait pur (ou très concentré), par contre les applications de l'acide phosphorique pur ne sont pas très courantes et en tout cas, pas très gourmandes.

Il est intéressant de remarquer que le procédé par voie sèche est basé sur le même principe que les procédés de fabrication d'acide nitrique et d'acide sulfurique, à savoir combustion, peroxydation et enfin absorption [4].

I.6 Toxicité des métaux lourds contenus dans l'acide phosphorique

La toxicité des principaux métaux (Pb, Hg, Cd, As, Al, Li, Co, Cr, Cu, Ni, Se, V et Zn) est décrite en insistant sur leur action et long terme, la plupart d'entre eux étant des poisons cumulatifs [16]. La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller, selon les milieux considérés : émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge, etc. [17] :

I.6.1 Le Cuivre

Le cuivre est un métal rougeâtre, malléable et ductile, de conductivité thermique et électrique élevées, résiste à l'air et à l'eau mais se patine lentement en présence de carbonate. Il est utilisé comme conducteur dans les fils électriques, pièces de monnaie, alliages (bronze) [18]. La VME (valeur moyenne d'exposition) du cuivre est 0,2 (fumées) ou 1 mg.m⁻³ (poussières) ; la VLE (valeur limite d'exposition) des poussières est de 2 mg.m⁻³. Les teneurs normales du cuivre sont $\leq 1\text{mg.l}^{-1}$ pour le sang et $\leq 40\text{ mg.l}^{-1}$ pour l'urine. Le traitement de l'intoxication aigue peut faire appel aux chélateurs (D-pénicillamine, calcitétracématedisodique, dimercaprol) [19].

I.6.2 Le Cadmium

Le cadmium est un métal argenté se ternit à l'air ; soluble dans l'acide mais pas en milieu alcalin. Utilisé dans les batteries rechargeables, les alliages, les pigments [20]. Il peut causer le cancer, très toxique par inhalation, risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation et par ingestion, très toxique pour les organismes aquatiques, risque possible d'altération de la fertilité, risque possible pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant, possibilité d'effets irréversibles [21].

I.6.3 Le Zinc

Le zinc est un métal blanc-bleuâtre, fragile lorsqu'il est coulé, se ternit à l'air, réagit avec les acides et les alcalis. Utilisé pour galvaniser le fer, dans les alliages par exemple le laiton, dans les batteries, sous forme ZnO dans le caoutchouc, et comme stabilisant dans les polymères [16]. Il présente certains risques industriels (brûleurs avec le chlorure, phénomène irritatifs par inhalation de vapeurs et fumées, hyperthermie par inhalation de fumées d'oxyde, dermatites de contact en cas d'exposition répétée aux sels irritants et caustiques). Il peut s'accumuler dans les chaînes alimentaires, mais il ne serait pas cancérigène.

Les VME sont respectivement : 1 (fumées de chlorure de zinc), 5 (fumées d'oxyde de zinc), et 10 mg.m⁻³ (poussières d'oxyde de zinc et stéarate de zinc). Les teneurs normales en zinc du sang et l'urine sont respectivement : $\leq 0,9-1,5$ mg .l⁻¹ et $\leq 0,5$ mg par g de créatinine.

Le traitement de l'intoxication est avant tout symptomatique [19].

I.6.4 Le magnésium

Le magnésium est blanc argenté et très léger, connu depuis longtemps comme métal structural léger dans l'industrie, causé par son poids faible et sa capacité à former des alliages mécaniquement résistants. Il a également beaucoup de propriétés chimiques et métallurgiques utiles. Il est très abondant dans la nature, et il est trouvé en quantité importante dans beaucoup de minerais rocheux, comme la dolomite, la magnétite, l'olivine et la serpentine. Il est également trouvé dans l'eau de mer, les saumures souterraines et les couches salées. C'est le troisième métal structural le plus abondant dans la croûte terrestre. Le magnésium est très chimiquement actif. Il réagit avec la plupart des non-métaux et presque chaque acide. Utilisé comme catalyseur, le magnésium favorise des réactions organiques de condensation, de réduction, d'addition et de deshalogénéisation [22].

I.6.5 Le plomb

Le plomb (Pb) est un élément trace métallique (ETM), ubiquitaire, de couleur gris bleuté. Le plomb a été largement employé depuis des siècles à travers le monde pour sa facilité d'extraction, sa malléabilité, son bas point de fusion. Il a été utilisé entre autres pour les canalisations d'eau, la verrerie, des objets divers (soldats), des peintures, des céramiques, des toitures, des additifs de carburants, des batteries, des composants électroniques, divers alliages... Les romains l'utilisaient sous forme d'acétate de plomb pour conserver leur vin. Le plomb n'a aucun rôle physiologique connu chez l'homme, sa présence dans

L'organisme témoigne toujours d'une contamination. L'intoxication par le plomb est une pathologie insidieuse dont les signes ne sont pas suffisamment caractéristiques pour pouvoir être diagnostiqués aisément. Elle est souvent détectée tardivement après avoir été confondue avec d'autres affections digestives, neuropsychiatriques, hématologiques.... [23].

A titre indicatif, certaines propriétés des cinq éléments décrits ci dessus sont montrées dans le tableau suivant :

Tableau I.3 : Propriétés des éléments chimiques Cu, Cd, Zn [18], Mg et Pb [22]

Métaux	Cu	Cd	Zn	Mg	Pb
Masse atomique [g/mol]	63.546	112.411	65.39	24.305	207.2
Point de fusion [K]	1356.6	594.1	692.73	650°C	327.7
Point d'ébullition [K]	2840	1038	1180	1107°C	1755
ΔH_{fusion} [KJ/mol]	13	6.11	6.67	8.954	4.799
ΔH_{vap} [KJ/mol]	304.6	99.87	115.3	127.4	179.5
Densité [Kg/m ³] à 293 K	8960	8650	7133	1.74	11.34

CHAPITRE II

DIFFÉRENTES MÉTHODES DE

PURIFICATION DE L'ACIDE

PHOSPHORIQUE

Chapitre II

Différentes méthodes de purification de l'acide phosphorique

II.1 Introduction

La purification de l'acide phosphorique a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche de part son importance pour un bon nombre d'applications et secteurs industriels. Le procédé de purification consiste en l'élimination des impuretés qui doivent leur présence au minerai qu'est la roche de phosphate et sont surtout de nature métalliques mais aussi organiques. Différentes techniques de purification sont présentées dans la littérature, incluent entre autres, l'adsorption, les résines échangeuses d'ions, la flottation, la précipitation chimique, l'électrolyse, ainsi que, l'extraction liquide-liquide qui est l'objet de cette présente étude.

II.2 Différentes méthodes de purification de l'acide phosphorique

II.2.1 Adsorption

Les constituants d'un liquide ou d'un gaz peuvent avoir une tendance naturelle à s'accumuler, parfois sous forme d'une couche mono moléculaire (monocouche) mais parfois en couches multiples (multicouche), à la surface d'un matériau solide. Ce phénomène est appelé adsorption. Les processus d'adsorption comportent dans un premier temps, une concentration sélective (adsorption) d'un ou plusieurs constituants d'un gaz ou d'un liquide, appelés adsorbats, sur la surface d'un solide microporeux, appelé adsorbant [24]. Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par la structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse [25]. La plupart du temps, les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange.

Dans la pratique, il est surprenant de constater que quatre types d'adsorbants seulement sont le plus couramment utilisés : le charbon activé (appelé aussi charbon actif), les tamis moléculaires zéolithiques, le gel de silice et l'alumine activée. Parmi ces quatre types d'adsorbants, le charbon activé est l'auxiliaire le plus fréquemment utilisé pour ôter des courants de fluides les composés relativement hydrophobes. Ainsi, il est souvent employé

pour enlever des substances organiques présentes dans des courants gazeux ou liquides (généralement aqueux). Dans ces applications, le charbon peut se présenter sous la forme d'une poudre fine (en particulier pour les courants aqueux) ou de solides extrudés, de granulés, de cylindres, de billes ou de fibres [24]. Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencie des autres procédés de séparation, à savoir [25]:

- La rétention des très petites particules, comme par exemple les colloïdes ;
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs ou saveurs désagréables, voir une toxicité ;
- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.

Parmi ces applications, on cite [25] :

- Le séchage, purification et désodorisation des gaz ;
- Le raffinage des produits pétroliers ;
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation ;
- La décoloration des liquides... etc.

II.2.2 Les résines échangeuses d'ions

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution (par exemple des cations) sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Les ions de charge opposée ne sont pas affectés [26].

Les processus d'échange d'ions sont essentiellement des réactions chimiques entre ions en solution et ions dans une phase solide insoluble [25]. Les réactions d'échange d'ions sont réversibles et sélectives : avec R le squelette de la résine.



Les réactions d'échanges d'ions sont régies par la loi des équilibres chimiques, c'est-à-dire qu'elles se déroulent jusqu'à ce que les concentrations des divers ions (dans la résine d'une part et dans la solution d'autre part) atteignent certaines proportions précises. Au cours de la phase dite de saturation ou d'épuisement, la solution à traiter établit un équilibre ionique

avec la première couche de résine qu'elle rencontre. Cette zone d'équilibre se déplace progressivement vers la sortie de la colonne. Cette saturation progressive, fonction de la salinité de la solution et du débit, finit par atteindre l'extrémité de la colonne. La capacité d'échange de la résine est alors nulle. On dit que la résine est saturée ou épuisée. L'épuisement est en fait stoppé lorsque la concentration résiduelle ou fuite ionique, souvent mesurée par la conductivité électrique de l'eau, atteint un seuil imposé par l'utilisation ultérieure de la solution. Afin qu'il puisse être réutilisé pour un nouveau cycle, il convient de remettre l'échangeur d'ions sous forme ionique originelle : c'est la séquence de régénération. Les échangeurs d'ions actuels sont essentiellement à base de polystyrène ou de polyacrylate réticulés se présentant sous forme de billes de diamètre de 0,3 à 1,2 mm [27]. On estime que 75% à 80% des résines échangeuses d'ions sont principalement utilisées pour le traitement de l'eau. Les 20% à 25% restants constituant un moyen efficace et élégant pour résoudre un grand nombre de problèmes de génie chimique (purification, catalyse, séparation, diffusion) [25].

II.2.3 La flottation

Par opposition à la décantation, la flottation est un procédé de séparation solide liquide ou liquide-liquide qui s'applique à des particules dont la masse volumique est inférieure à celle du liquide qui contient. Si cette différence de masse volumique est naturellement suffisante pour une séparation, cette flottation est dite naturelle.

La flottation est dite assistée si elle met en œuvre des moyens extérieurs pour améliorer la séparation de particules naturellement flottables.

La flottation est dite provoquée lorsque la masse volumique de la particule, à l'origine supérieure à celle du liquide est artificiellement réduite, tire partie de l'aptitude qu'ont certaines particules solide ou liquide à des bulles de gaz (l'air en général) pour former des attelages (particules-gaz) moins denses que le liquide dont elles constituent la phase dispersée [28]. Ce procédé présente une utilisation plus simple et moins onéreuse. Cependant, son application à un acide phosphorique industriel se révèle médiocre car le rendement d'élimination est souvent faible (inférieur à 10% de la teneur initial) [15].

II.2.4 La précipitation chimique

La précipitation chimique est la technologie la plus courante pour retirer les métaux dissous (ioniques) des solutions, comme les eaux usées de processus contenant des métaux

toxiques. Les métaux ioniques sont convertis en une forme insoluble (particule) par la réaction chimique se produisant entre les composés des métaux solubles et le réactif précipitant. Les particules formées par cette réaction sont retirées de la solution par décantation et/ou filtration. L'efficacité d'un procédé de précipitation chimique dépend de plusieurs facteurs, y compris le type de métaux ioniques présents dans la solution et leur concentration, le précipitant employé, les conditions de la réaction (en particulier le pH de la solution) et la présence d'autres constituants pouvant inhiber la réaction de précipitation [29].

II.2.5 L'électrolyse

L'électrolyse est bien connue pour les procédés de l'électroplacage. La cellule d'électrolyse est composée de deux électrodes qui permettent le passage du courant : une anode (électrode positive) et une cathode (électrode négative) figure II.1.

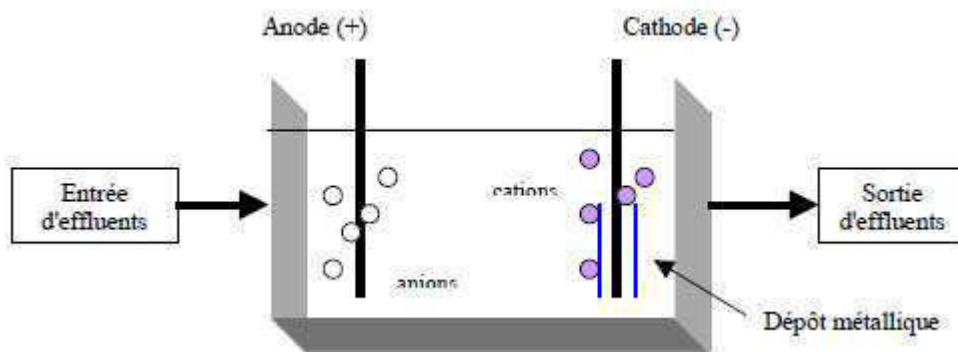


Figure II.1 : Schéma d'une électrolyse simple [27]

La réaction d'électrolyse est mise en œuvre par l'intermédiaire des réactions d'oxydoréduction suivantes :



Pour les opérations de placage électrolytique, l'objet à plaquer est utilisé comme cathode qui attire les ions métallique de la solution (électrolyte) dans laquelle il est plongé. L'utilisation de l'électrolyse en tant que procédé propre de valorisation est assez courante. Elle permet la réduction ou l'oxydation d'espèces chimiques. Pour cela, un courant passe à travers la cathode et l'anode insoluble. La cathode, souvent composée d'acier inoxydable ou de fibre de carbone, est recouverte du métal (contenu initialement dans l'électrolyte) qui se dépose par réduction.

A l'anode, on observe la destruction des ions par oxydation. Parmi les domaines d'utilisation sont les suivants :

- La destruction des cyanures par oxydation en cyanates moins toxiques. L'oxydation peut se faire soit directement, soit indirectement par l'intermédiaire d'un composé capable de réagir sur l'effluent.
- La réduction de chrome hexa valent en chrome trivalent par l'intermédiaire des ions ferriques en milieu acide...etc.

Les différents avantages et inconvénients de la technique sont regroupés dans le tableau suivant [27].

Tableau II.1 : Avantages et inconvénients d'électrolyse simple [27]

Avantages	Inconvénients
Extraction des métaux dissous	Le flux hors métal n'est pas changé (présence de sels)
Coût d'exploitation faible	Surveillance nécessaire de la concentration du bain
Peu consommatrice d'énergie	Remplacement périodique des cathodes
Permet de soulager la station de détoxification physico-chimique	La concentration en métaux doit être supérieure à 0,1 g/l
Permet de réduire la quantité de réactifs de précipitation de la solution physico-chimique	
Permet de réduire le volume de boues formé	

II.2.6 Extraction liquide- liquide

L'extraction liquide-liquide constitue une opération unitaire de génie chimique. C'est un procédé qui permet la séparation de un ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles. Généralement, on met en contact intime une solution d'alimentation, contenant les constituants à séparer (solutés) avec une seconde phase liquide appelée solvant qui extrait préférentiellement un ou plusieurs solutés. Le solvant qui contient alors le ou les solutés est désigné sous le terme d'extrait, la solution d'alimentation ayant perdu la majeure partie de ces mêmes constituants est appelée raffinat (figure II.2) [30].

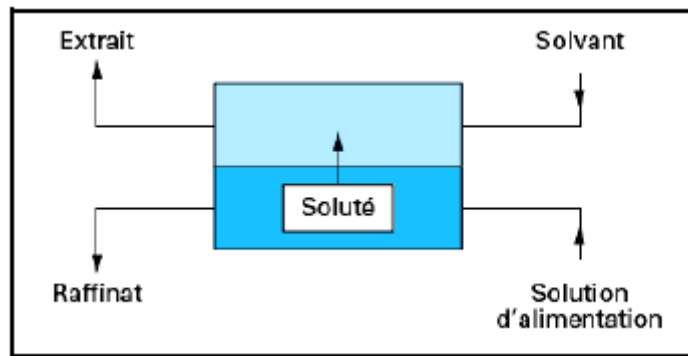


Figure II.2 : Schéma de principe de l'extraction liquide- liquide [30]

En pratique, l'utilisation d'un procédé d'extraction liquide-liquide requiert deux opérations successives :

- § Une mise en contact intime des deux phases liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre ou d'un état proche de l'équilibre et pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation vers le solvant. A l'équilibre, le rapport des concentrations du soluté dans l'extrait et le raffinat, appelé rapport (ou coefficient de distribution), donne une mesure de l'affinité relative du soluté pour les deux phases [30];
- § Après leur contact, une séparation ultérieure des deux liquides (extrait et raffinat) sous l'effet de la gravité naturelle à laquelle peut s'ajouter, dans certains cas, la mise en œuvre d'autres forces : force centrifuge, champs électrique...etc. [30].

Dans l'industrie, l'extraction liquide-liquide concurrence les autres procédés, tel que la distillation, la cristallisation, l'adsorption...etc. Dans certains cas elle s'impose de manière indiscutable, notamment lorsque les conditions technologiques ou physico-chimique lui sont favorables, comme c'est le cas pour [31] :

- ∨ La séparation de constituants à points d'ébullition voisins (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques) ;
- ∨ La séparation azéotropique ;
- ∨ La séparation de composés thermosensibles ou instables (antibiotiques) ;
- ∨ La concentration et la purification de solutions diluées, opération souvent plus économique que la distillation.

Actuellement, l'extraction liquide-liquide joue un rôle très important dans divers secteurs industriels et ses applications couvrent les champs des industries de chimie organique, minérale, pétrochimique, nucléaire...etc.

Le tableau II.2 donne une vue schématique des différentes applications dans les industries ainsi que l'état d'avancement en matière d'incorporation de cette technique [32].

Tableau II.2 : Application de l'extraction liquide-liquide [32]

Applications et état d'activités de l'extraction liquide-liquide		
Industrie	Applications	Activités
Pétrochimique	Production d'aromatiques Purification du pétrole Alkylation	Optimisation de procédés
Chimique	Synthèse de polymères fibres, pesticides, herbicides	Optimisation et développement du procédé
Alimentaire et Pharmaceutique	Récupération des antibiotiques et vitamines Purification des produits génétiques	Optimisation et développement du procédé
Métallurgique	Récupération et purification des métaux	Recherche de solvants plus efficaces
Nucléaire	Traitement des déchets	Développement de procédés
Environnementale	Traitement des eaux polluées Récupération et recyclage de sous-produits.	Optimisation et développement du procédé

II.2.6.1 Extraction liquide-liquide en chimie analytique

Les procédures d'extraction liquide-liquide utilisées en chimie analytique, sont contrôlées par des processus de distribution des constituants entre deux phases liquides. D'un point de vue pratique, le procédé d'extraction est habituellement décrit par une réaction chimique ayant lieu dans le système à deux phases. Cette formulation est particulièrement avantageuse, lorsque le constituant présent dans la phase aqueuse est seulement soluble dans la phase organique sous forme de composé formé par une réaction chimique. L'espèce à

extraire est généralement neutre, ce qui est le cas si des traces d'ions métalliques sont à extraire sous forme de complexes [33]. Par exemple si l'ion métallique à extraire est divalent et est représenté par M^{2+} , la réaction contrôlant le processus d'extraction peut être exprimée comme suit :



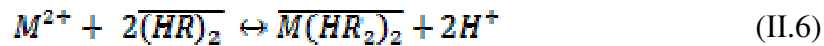
Avec M^{2+} l'ion métallique divalent dans la phase aqueuse et HL l'agent dissout dans la phase organique, avec les barres référant à la phase organique.

L'extraction d'un ion métallique sous forme d'un complexe ternaire, peut être présentée comme suit :



Avec N et L^- les ligands neutre et chargé négativement, respectivement, dans la solution aqueuse.

L'extraction des ions métalliques utilisant un liquide échangeur d'ions est présenté comme suit :



L'acide est normalement présent dans la phase solvant sous forme de dimères.

Les constantes d'équilibre correspondantes aux réactions ci-dessus ayant lieu entre les deux phases et dénommées constantes d'extraction sont définies comme suit [33] :

- Pour la réaction (II-4) :

$$K_{ex} = \frac{[\overline{ML_2}]_{org} [H^+]_{aq}^2}{[M^{2+}]_{aq} [HL]_{org}^2} \quad (\text{II.7})$$

- Pour la réaction (II-5)

$$K_{ex} = \frac{[\overline{MN_2L_2}]_{org}}{[M^{2+}]_{aq} [N]_{aq}^2 [L^-]_{aq}^2} \quad (\text{II.8})$$

- Pour la réaction (II-6)

$$K_{ex} = \frac{[M(HR)_2]_{org} [H^+]_{aq}^2}{[M^{2+}]_{aq} [(HR)_2]_{org}^2} \quad (II.9)$$

A partir de ces expressions les différents rapports de distribution peuvent être tirés. Concernant les aspects cinétiques des procédés d'extraction, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est contrôlé par les processus de transport de matière et/ou les vitesses des réactions chimiques. Le transfert de matière dépend de la vitesse de diffusion, de l'aire interfaciale et de sa nature entre les deux phases. Il peut être accéléré par agitation, mais peut être assez lent si des réactions entre les différentes espèces originellement présentes dans les deux phases séparées, ont lieu. Similairement, la vitesse du procédé d'extraction est défavorablement influencée si des réactions secondaires sont lentes [33].

- Le but du présent travail est l'utilisation de l'extraction liquide- liquide pour la purification de l'acide phosphorique, pour cela on a essayé de faire une étude bibliographique concernant les travaux qui s'intéressent à cette méthode.

II.3 Quelques travaux réalisés sur la purification de l'acide phosphorique par extraction liquide-liquide

Une recherche bibliographique concernant le thème de cette présente étude a permis de relever un bon nombre de travaux de nature expérimentale et de modélisation dont les plus importants sont décrits comme suit :

- Y. Marcus et coll [34] ont étudié l'extraction de l'acide phosphorique à partir de ses solutions aqueuses contenant différentes proportions de potassium, d'hydrogène de phosphates par une longue chaîne d'amine ternaire (Alamine 336) dissous dans le toluène à une température de 25°C. L'échange des anions de phosphate par les anions des acides minéraux forts (chloride, bromide et sulfate) entre les solutions aqueuses de l'acide et celles de l'Alamine 336 dans le toluène sont également déterminées.
- L'étude réalisée par B. Nikolova et N. Jordanov [35] consiste sur la possibilité d'utiliser le diethylammonium diethyldithiocarbamate et l'acétate de butyle pour l'extraction du cuivre, cadmium, plomb et bismuth à partir des solutions molaires d'acide phosphorique et des solutions contenues plus de 55% d'acide phosphorique et 20% d'acide tripolyphosphorique. Certaines caractéristiques des différents systèmes de diethylammonium diethyldithiocarbamatebutyl acétate- acide phosphorique ont été

décrites. Des conditions appropriées pour l'absorption atomique ont été trouvées à fin de déterminer les ions extractées.

- S. Stenstrom et G. Aly [36] ont montré que le cadmium peut être éliminé de l'acide phosphorique issu du procédé humide (WPA) par extraction par solvant utilisant des long chaines d'amines (de préférence des amines tertiaires) comme extractant. Le stripping du cadmium a été réalisé avec de l'eau ou avec des acides tels que l'acide phosphorique ou l'acide sulfurique tous dépend de la conversion final des déchets de cadmium. L'effet de différentes espèces (H_2SO_4 , HCl , HF , H_2SiF_6) sur l'extraction du cadmium par Alamine 336 à été réalisé par l'utilisation de Factorial design experiment. D'après les résultats rapportés dans cette étude, l'acide chlorhydrique a montré une grande influence sur l'extraction du cadmium (coefficient de distribution élevé), la variation de la concentration de H_3PO_4 , HCl , HF , Fe et Al à aussi été étudiée.
- Une autre étude menée par S. Stenstrom et G. Aly [37], sur l'élimination du cadmium contenue dans des solutions d'acide phosphorique par les amines à été étudiée. Un grand nombre de diluants a été examiné à fin de déterminer une combinaison optimale entre le diluant et l'extractant (une combinaison entre une amine tertiaire et un diluant aromatique C_8 ou C_{12} ne conduise pas à la formation d'une troisième phase). Un flowset de procédé d'extraction par solvant pour le traitement de différentes qualités des solutions d'acide phosphorique issu de procédé humide à été proposé. La co-extraction des acides tels que H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl , HF et $HiSiF_6$ a été réduite à des valeurs très faibles en manipulant les variables tels que le pré-équilibre, le rapport de phases, la concentration du diluant et la concentration d'extractant. La co-extraction des cations autre que le cadmium à été également étudiée.
- S. Stenstrom et coll [38] ont étudié l'extraction par solvant de l'acide phosphorique par Alamine 336 et tri-n-octyle amine dilué dans le toluène. L'activité de l'acide phosphorique est exprimée comme étant un polynôme de force ionique et les coefficients d'activité ionique ont été calculés en utilisant le modèle de Bromly pour les électrolytes. Trois espèces $R_3N(H_3PO_4)_n$ avec $n=1, 2$ et 3 dans la phase organique ont été considérées pour l'explication de distribution d'équilibre. Les constantes d'extractions ont aussi été déterminées.

- Un modèle thermodynamique pour l'extraction du cadmium à partir de mélanges d'acide phosphorique et d'acide chlorhydrique a été développé par S. Stenstrom [39]. Dans la phase aqueuse le modèle de Bromly a été adopté pour le calcul de coefficient d'activité, tandis que dans la phase organique des expressions simples pour le comportement non-idéal de l'acide phosphorique ont été utilisées. Le modèle a permis aussi de calculer l'extraction de cadmium pour des concentrations d'acide phosphorique de 0.02 M à 6.7 M, des concentrations de chlorure entre 0.005M et 0.1M et des concentrations élevées d'amine. La constante d'équilibre thermodynamique d'extraction a été déterminée.
- Dans une autre étude faite toujours par S. Stenstrom [40] l'extraction du cadmium à partir d'un mélange d'acide phosphorique et d'acide chlorhydrique a été réalisée expérimentalement. Des données de la littérature pour la formation d'un sel de nitrate ont été discutées et comparées avec les résultats expérimentaux. Les isothermes d'acide nitrique ont été incorporées dans le modèle développé sous l'ajustement des paramètres ou l'ajout d'un nouvel équilibre d'extraction. Le modèle a été prédit qualitativement le comportement de l'extraction du cadmium à partir de mélange d'acide phosphorique, acide chlorhydrique et d'acide nitrique.
- Une étude présentée par A. Silem et coll [41] s'est intéressée à la récupération de l'uranium présent dans l'acide phosphorique par un pourcentage 100 mg/Kg, en utilisant l'extraction par différents solvants. Les résultats obtenus ont montré que le traitement par le kérosène réduit le pourcentage de présence de l'uranium à 30 %.
- M. Feki et coll [42] ont étudié la purification de l'acide phosphorique humide par extraction liquide-liquide. Les données de solubilité et d'équilibre en phase liquide-liquide pour le système ternaire : eau-acide phosphorique-méthyle iso butyle cétone à 25 °C ont été présentées. Les courbes binodales, les segments de conjugaisons et les courbes de distributions ont été aussi déterminés. A fin de corréliser les segments de conjugaison et de déterminer les coordonnées des points d'équilibre, une méthode manuelle a été utilisée. Les résultats montrent que la région hétérogène à 40°C paraît légèrement plus large que celle à 25°C et les pentes des segments de conjugaison sensiblement plus hautes (la solubilité du système augmente avec la diminution de la température). Les courbes de distribution indiquent que le méthyle iso butyle cétone est un solvant efficace pour les solutions concentrées d'acide phosphorique seulement.

- Une étude expérimentale a été réalisée par A. Mellah et D. Bauer [43] pour la purification de l'acide phosphorique contaminé par les ions de titane, chrome et de cadmium, le solvant utilisé est l'acide p-(1,1,3,3-tétra méthyle butyle) phényle phosphorique dilué dans le kérosène. Les résultats ont montré que l'ordre d'extraction des métaux par ce solvant a été titane > chrome > cadmium pour les concentrations de $H_3PO_4 \geq 7M$ et de chrome > cadmium > titane pour les concentrations de $H_3PO_4 \leq 5M$.
- Une étude présentée par **M. El khaiary** [44] sur l'élimination de l'aluminium contenue dans l'acide phosphorique de voie humide. Est basée sur l'extraction des ions d'aluminium en utilisant le HDDNSA dilué dans le kérosène. Ce travail a permis de déterminer la stoechiométrie de la réaction qui a lieu entre les ions de l'aluminium et le HDDNSA. La valeur de la constante d'équilibre de la réaction a également été calculée. Pour les mêmes raisons une autre étude menée par M. El Khaiary [45] toujours utilisant le HDDNSA dilué dans le kérosène pour l'élimination des ions de fer.
- M. Bendjaballah [46] a appliqué la méthode d'extraction liquide - liquide par solvant pour la purification de H_3PO_4 produit par ASMIDAL (société algérienne) pour le ramener à un degré de pureté comparable à celui de l'industrie. L'avantage de ce travail est d'obtenir à la fois un acide phosphorique pur et d'autre part une phase aqueuse constitué d'acide phosphorique de 20% en P_2O_5 qui peut être utilisé dans la fabrication de certaines formules d'engrais.
- J.Skorovarov [47] a étudié l'extraction par solvant du cadmium, d'uranium par le poly alkyl phosphasène et le tri octyle amine. La cinétique d'extraction, la distribution de l'uranium et du cadmium entre les deux phases aqueuse et organique, l'effet de la concentration d'extractant et la température ont été discutés.
- La théorie de Bromly pour le calcul de coefficient d'activité à fin de corrélérer les valeurs de la constante d'extraction de cadmium par le Cyanex 302 à partir des solutions d'acide phosphorique a différents forces ioniques a été utilisée par A. Almela et M.P Elizalde [48]. Un modèle chimique pour la phase aqueuse incluant les espèces H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, $H_3P_2O_8^-$, $H_6P_2O_8$, $CdHPO_4$ et $CdH_2PO_4^+$ a été considéré.

- B. Monoyo et coll [10] ont utilisé le Cyanex 302 pour l'extraction du plomb de l'acide phosphorique. Les données expérimentales ont été traitées numériquement par l'utilisation du programme Letagrap Distr. La théorie de Bromly a été appliquée pour le calcul des coefficients d'activité dans la phase aqueuse dans l'ordre de corrélérer les valeurs de la constante d'équilibre de l'extraction.
- Bendada et coll [49] ont présenté une étude basée sur le développement et l'application d'un modèle concernant la purification de l'acide phosphorique par extraction liquide-liquide. Le modèle a été basé sur un couplage équilibre de phase-équilibre chimique, en démarrant des principes fondamentaux de la thermodynamique des équilibres de phase, de transfert de matière et des équilibres chimiques. Les résultats obtenus ont montré que l'utilisation de cette technique dans ce procédé assez complexe, peut être raisonnablement modélisée.
- L'extraction par solvant des ions métalliques Cd^{2+} , Zn^{2+} par un mélange d'agent extractant D_2EHPA et un ligand TPEN a été étudié par K. Takeshita [50]. Cette étude a montré que le processus d'extraction se consiste en deux étapes : la formation de complexe entre TPEN et les métaux dans la phase aqueuse $\text{M}(\text{TPEN})^{2+}$ ($\text{M} : \text{Cd}^{2+}$ ou Zn^{2+}) et la formation d'un complexe entre $\text{M}(\text{TPEN})^{2+}$ et D_2EHPA dans la phase organique. Les résultats ont montrés que par addition des quantités équimolaires de TPEN et du métal dans la solution aqueuse, plus de 99% du métal a été complexé par le TPEN à pH 2.5. Sous ces conditions l'extraction de Cd^{2+} par D_2EHPA est promue par contre celle de Zn^{2+} a été enfoncée de façon remarquable. Suite à cette étude il a été constaté que le TPEN agit comme synergiste pour l'extraction de Cd^{2+} et un agent de masquage pour l'extraction de Zn^{2+} .
- A.Ocio et M.P. Elizalde [9] ont étudié l'extraction du zinc à partir d'un milieu d'acide phosphorique de 0.4 à 7.3 M par le Cyanex 301 dissous dans le toluène. Les résultats expérimentaux ont été traités graphiquement et numériquement et la formation du complexe dans la phase organique a été proposée.
- L'étude réalisée par S. Khorfan [51] a utilisée les solvants phospho-organiques tels que TBP, D_2EHPA et TOPO dissoutes dans le kérosène. Les résultats ont montrés que le TOPO a une meilleur capacité d'extraction que les deux autres solvants TBP et D_2EHPA . Il a été constaté aussi que l'extraction est améliorée par la présence d'ions Cl^- en solution, par contre la température a montré un effet légèrement négatif.

- H.Singh et coll [52] ont examiné la séparation de l'uranium à partir d'un acide phosphorique partiellement neutralisé et dilué (PNDA), ce dernier a été régénéré dans des usines d'engrais lors de l'utilisation d'acide phosphorique pour l'épuration des vapeurs ammoniacaux issu des réacteurs de neutralisation. Le procédé de séparation est basé sur l'extraction par solvant en utilisant un mélange synergique d'acide di-2-éthyle hexyle phosphorique (DEHPA) et l'oxyde tri-n-alkyl phosphine (TOPO), en examinant aussi l'effet de certains paramètres tels que la concentration des DEHPA et TOPO, la température et le degré de neutralisation de l'acide phosphorique. Tous les essais ont été effectués à l'échelle laboratoire et pilote. L'analyse des résultats montre une différence significative entre le mécanisme d'extraction de l'uranium à partir de PNDA et le mécanisme rapporté dans la littérature d'extraction de l'uranium à partir d'un acide phosphorique à faible concentration utilisant le même mélange de solvant.
- Une autre étude réalisée par H.Singh et coll [53] toujours sur l'extraction de l'uranium mais cette fois à partir d'un acide phosphorique issu d'engrais par un mélange synergique d'acide dinonylphényle phosphorique DNPPA et le tri-n-butyle phosphate TBP. L'effet de la variation de la concentration de l'acide phosphorique, de DNPPA et de TBP sur le taux de distribution de l'uranium a été étudié. L'extraction a contre courant a été aussi effectuée. Les résultats obtenus sur l'effet de la température ont montré que la variation d'enthalpie est de 24 KJ/mol lorsque DNPPA-TBP est utilisé comme solvant. L'uranium extrait par DNPPA-TBP a été soumis à un second cycle d'extraction utilisant D₂EHPA-TBP et enfin convertie en UO₃ par précipitation par le peroxyde d'hydrogène et un traitement thermique à 200 °C.
- L.Deqian et coll [54] ont présenté une étude sur la séparation de thorium (IV) et l'extraction des terres rares (Re) à partir des solutions de l'acide sulfurique et d'acide phosphorique. Ils ont prouvé que l'amine primaire N1923 est très efficace dans la séparation de Th (IV) qui a été tout d'abord éliminé de la solution puis retiré clairement du raffinat en ajoutant un peu de fer et de MgO. D'autre part le solvant 2-éthylhexyle phosphinique 2-ethylhexylester (P507) est utilisé pour l'extraction des terres rares.
- K. Nazari et coll [55] ont utilisé un nouveau extractant phosphagène poly alkyl, PN1200 pour la séparation de l'uranium à partir d'acide phosphorique humide à échelle laboratoire. Une comparaison entre l'extraction par solvant de l'uranium à partir d'un acide phosphorique (29% P₂O₅) utilisant le PN1200 et l'extraction de

l'uranium à partir d'un acide phosphorique en utilisant un mélange synergique de D₂EHPA+TOPO et D₂EHPA+TRPO a été aussi étudiée. A travers les résultats obtenus il a été conclu que le PN1200 a montré des bonnes propriétés telles que le coefficient de distribution élevé, bonne stabilité, cinétique acceptable, bonne séparation des phases et une extraction simultanée du U⁴⁺ et U⁶⁺.

- Une autre étude menée par K. Nazari et coll [56] sur l'extraction du cadmium à partir de l'acide phosphorique humide par Alamine 336. Cette étude a montré une bonne extraction du cadmium (rendement d'extraction élevé) et une bonne stabilité en manipulant par une phase organique contenue 1%(vol) Alamine 336+1.5%(vol) iso dodécanol dissous dans le kérosène B-65.
- A. Hannachi et coll [57] ont étudié la purification de l'acide phosphorique industriel par extraction avec le tri butyle phosphate (TBP). Des expériences d'extraction en un seul contact, selon un plan factoriel à deux niveaux, ont permis de déterminer l'effet de la température, de la concentration et du taux de solvant sur le rendement et la teneur en impuretés de l'extrait. Le diagramme des phases du système pseudo ternaire Eau-H₃PO₄-TBP à 45 °C a été établi expérimentalement. Cette étude a également révélé la distribution des principales impuretés entre les phases organiques et aqueuses. Les coefficients de distribution de H₃PO₄ et de quelques impuretés majeures de l'API ont été déterminées. Les sélectivités du TBP vis-à-vis de l'extraction du H₃PO₄ par rapport aux impuretés considérées ont été également obtenues. Les résultats montrent que le TBP est plus sélectif pour l'élimination du magnésium alors qu'il est beaucoup moins performant pour la réduction de la teneur en sulfates. Les sélectivités par rapport aux principales impuretés classées par ordre décroissant sont pour le Mg, l'Al, le Fe et les SO₄. Le rendement d'extraction de H₃PO₄ et la sélectivité pour toutes les impuretés considérées augmentent avec le taux de TBP.
- A. Mellah et D. Benachour [58] ont étudié l'extraction par solvant du zinc et du cadmium de l'acide phosphorique par D₂EHPA dissous dans le kérosène, en examinant l'effet de la concentration d'extractant, rapport : phase organique / phase aqueuse et le pH d'équilibre utilisant le plan factoriel. Les constantes d'équilibres ont aussi été déterminées.
- A. Mellah et D. Benachour [59] ont étudié l'extraction du zinc, du cadmium et du chrome par solvant de l'acide phosphorique (5.5 M 30% en P₂O₅) par 7-(4-éthyle-1-

méthyle octyle)-8-hydroxy-quinoléine-kelex100 dissous dans le kérosène. L'extraction de 58% du zinc, 34% du chrome et 15% du cadmium a été réalisée à température ambiante, un rapport O/A : 1 :1 et un temps d'équilibre de 240 min. A fin d'améliorer la cinétique d'extraction un réactif modificateur a été ajouté a la phase organique permis ainsi de réduire le temps d'équilibre a 30 min et d'augmenter le taux d'extraction des métaux a 60%. Les résultats indiquent une augmentation du pourcentage d'extraction des ions en augmentant le pH de la phase aqueuse et la concentration du kalex100. Les valeurs de la capacité de chargement ont été de 83%, 80% et 71% pour le zinc, le chrome et le cadmium à une concentration du kalex100 de 0.4M ce qui indique que l'agent extractant est très sélectif pour les ions métalliques considérées.

- A. Ocio et M.P. Elizalde [8] ont étudié l'extraction du cuivre par le LIX622 dilué dans le toluène. Les résultats expérimentaux ont été traités numériquement et la formation du complexe CuR_2 dans la phase organique a été proposée où HR étant 5-dodecylsalicyl d'oxime. La phase organique a été analysé par spectroscopie RPE dont la présence d'un plan carrée d'un complexe de cuivre a confirmé la stœchiométrie CuR_2 .
- A. Hannachi et coll [60] ont étudié la purification de l'acide phosphorique humide par extraction avec un mélange solvant de méthyle iso butyle cétone MIBK et le tri-n-butyle phosphate TBP. Cette étude à été basée sur un processus de purification en trois étapes. La composition optimale du mélange solvant qui donne un acide très purifié avec une grande possibilité de récupération de P_2O_5 a été obtenue par un pourcentage de 55% MIBK. Le diagramme de phase pour le système ternaire H_3PO_4 -eau-mélange solvant optimal a été déterminé. Les coefficients de partage d' H_3PO_4 ainsi que les impuretés des trois traces métalliques ont également été obtenus. La purification relative était meilleure pour Mg. La plus faible sélectivité est celle de Fe qui contrairement aux autres impuretés ne s'améliore pas lorsque le taux de solvant augmente. Les meilleures purifications ont été obtenues pour les taux les plus élevés du mélange solvant.
- A. Mellah et D. Benachour [61] ont étudié l'extraction par solvant du zinc, cadmium et du chrome à partir des solutions d'acide phosphorique par tri-n-butyle phosphate (TBP) dissous dans le kérosène. Les coefficients de distribution ont été déterminés et

les résultats ont montré clairement les valeurs maximale et minimale de la concentration de l'acide phosphorique sont 5.5M et 1M respectivement. Les enthalpies molaires standard apparentes ΔH° pour l'extraction du zinc, cadmium et du chrome ont été déterminées, montrant que l'extraction est endothermique. Les entropies standard apparentes ont également été déterminées. Par conséquent les fonctions libres de Gibbs standard ont aussi été calculées.

- R. Boussen [62] a étudié la valorisation de l'acide phosphorique par précipitation du cadmium et extraction de l'uranium, et a proposé un procédé de précipitation simple qui n'exige aucun traitement préalable de l'acide. Il permet d'atteindre une épuration très efficace (97%), une grande sélectivité pour le cadmium, une consommation modérée du réactif, et une durée d'agitation d'une demi-heure.
- M.P. Elizalde et coll [63] ont étudié l'extraction du vanadium (IV) et vanadium (V) à partir d'un milieu d'acide phosphorique, par le LIX 860-I dilué dans le toluène. LIX860-I n'a pas montré une bonne extraction pour V(IV), tandis que l'extraction de V(V) dépend de la concentration du métal, de la concentration d'extractant et de la concentration de l'acide phosphorique. Le procédé d'extraction pour les systèmes biphasique est accompagné d'une réaction d'oxydoréduction d'où la spectroscopie V-RMN a été appliquée pour confirmer cette hypothèse. Ce travail a aussi permis de déterminer la stœchiométrie du complexe formé. L'extraction du vanadium à partir d'un acide phosphorique industriel a également été étudiée.
- Les valeurs de la constante d'équilibre du cuivre éliminée à partir d'un milieu d'acide phosphorique par le LIX622 (67.7% 5-dodecylsalicylal d'oxime) en tenant compte de la formation du complexe CuL_2 dans la phase organique et à différentes forces ioniques ont été calculé par A. Ocio et M.P. Elizalde [64] le modèle Elmore a été envisagée pour la spéciation de la phase aqueuse. Une nouvelle approche pour le calcul du coefficient d'activité de H_2PO_4^- a été proposée.
- M. Touati et coll [7] ont montré que l'acide di-2-éthyle hexyle dithiophosphorique (D_2EHDTPA) dans le dodécane est un excellent extractant pour l'élimination du cadmium de l'acide phosphorique. Deux concentrations initiales du cadmium ont été testées, une élevée (pour avoir une bonne précision du titrage de cadmium) et l'autre raffinée qui correspond à la concentration réelle présente dans l'acide phosphorique

issu du procédé humide. Le stripping du cadmium dans la phase organique est possible en utilisant l'HCl (4M).

- L'extraction des ions de magnésium de l'acide phosphorique utilisant l'acide dinonylphthalènesulphonique (DNNSA) a été étudié par J. Yu et D. Liu [6]. En examinant l'effet de certains paramètres tels que le temps d'extraction, le diluant, la concentration de l'acide phosphorique, la concentration de DNNSA et la température. Suite à cette étude il a été constaté que la concentration d'acide phosphorique a un effet négatif sur l'extraction des ions de magnésium, contrairement à la concentration du DNNSA. Les résultats expérimentaux ont été analysés analytiquement par une régression linéaire à fin de déterminer la stœchiométrie du complexe formé. La constante d'équilibre de la réaction d'extraction a aussi été calculée.
- Dans l'étude réalisée par M.I. Amin et coll [65] un acide phosphorique de haute qualité a été obtenu par extraction liquide-liquide en utilisant un alcool aliphatique pour la séparation des ions métalliques et fluorures contenus dans la phase aqueuse, considérant l'influence du longueur de la chaîne d'alcool, la concentration de l'alcool, le rapport O/A, la température, durée d'agitation et la concentration de l'acide phosphorique. Le lavage avec de l'acide et le stripping avec de l'eau ont été aussi étudié. Cette étude a montré que le n-octanol est l'alcool le plus efficace et sélectif, la température avait un effet positif et l'extraction a été améliorée par l'augmentation de P_2O_5 et l'augmentation du rapport de phase O/A. le rapport de phase optimale de stripping a été déterminé (O/A= 2.0). Pour un acide phosphorique de 9.2 M, 98% d'ion fluorure a été éliminé tandis que l'élimination presque totale des ions de fer, manganèse, cuivre, cadmium et du zinc a été obtenue.
- S. Radhika et coll [66] ont étudié l'extraction liquide-liquide d'un mélange de sept terres rares lourdes (HREs) tels que le terbium, dysprosium, holmium, yttrium, erbium, ytterbium et le lutetium et un mélange de quatre terres rares légers (LREs) tels que lanthanum, cerium, praseodymium et neodymium à partir des solutions d'acide phosphorique. Les extractants qui ont été utilisés sont : le solvant organique Talcher Phosphoreux (TOPS 99), un équivalent d'acide di-2-ethylhexylphosphorique, l'ester mono-2-ethylhexyl acide ethylhexylphosphonique (PC-88A), et l'acide bis (2,4,4-trimethylpentyl phosphinique) (Cyanex 272). L'objectif de cette étude été d'étudier le comportement d'extraction et les possibilités de séparation entre les HREs

et les LREs et aussi la séparation de HREs comme un groupe de LREs dans un acide de 3-5 M (similaire à la concentration d'un acide phosphorique humide). Une étude paramétrique a été réalisée incluant l'effet du temps, de la concentration de l'acide phosphorique et de la concentration d'extractant. Les résultats ont montré que le pourcentage d'extraction du métal diminue en augmentant la concentration de l'acide phosphorique pour toutes les concentrations données du complexant. L'efficacité d'extractant pour diminuer les lanthanides de l'acide phosphorique est dans l'ordre : TOPS 99 > PC 88A > Cyanex 272.

CHAPITRE III

MODÉLISATION DE LA

PURIFICATION DE L'ACIDE

PHOSPHORIQUE

Chapitre III

Modélisation de la purification de l'acide phosphorique

III.1 Introduction

Ayant abordé précédemment les divers problèmes liés à l'acide phosphorique contaminé et ses méthodes de purification, dans ce chapitre on va se pencher sur la modélisation de l'extraction liquide-liquide, de ce fait, on a opté pour le modèle de complexation proposé par Dévore [67] pour le calcul de la composition du système qui comporte un nombre considérable de réactions chimiques. On procédera ensuite au calcul des équilibres ainsi que la détermination des paramètres d'interactions par l'utilisation de l'UNIQUAC (UNIversal QUAsi Chemical) modifié à partir de la minimisation de la fonction objective via une méthode d'optimisation de simplexe développé par Nelder et Mead [79].

III.2 Différentes étapes de purification de l'acide phosphorique

La purification de l'acide phosphorique contaminé par les métaux lourds (dans notre cas le magnésium Mg^{2+} , le cadmium Cd^{2+} , le zinc Zn^{2+} , le cuivre Cu^{2+} et le plomb Pb^{2+}) se fera par extraction liquide-liquide.

La procédure est comme suit :

§ La charge contient :

a- La phase aqueuse : comporte l'acide phosphorique contaminé par le métal et les espèces résultants de la dissociation de l'acide phosphorique ainsi que les ions obtenus par la dissociation des sels des cations métalliques

b- La phase organique : comporte le complexant et le solvant.

§ Agitation du mélange qui permet la distribution des complexes formés entre les deux phases à fin d'atteindre l'équilibre selon la loi de transfert de matière.

§ Séparation des deux phases en équilibre d'où la phase organique contient tous les espèces de la charge (solvant, complexe formée) majoritaires contrairement à la phase aqueuse ou ces derniers sont minoritaires.

Donc d'après ces étapes on distingue la présence de deux types d'équilibre, l'équilibre chimique et physique dû au transfert de matière conformément le modèle proposé repose sur la combinaison entre ces deux processus.

III.3 La modélisation de l'extraction liquide-liquide

A fin d'arriver a un modèle général de la purification de l'acide phosphorique par extraction liquide-liquide on doit suivre les étapes ci après :

1^{ère} étape :

Calcul des fractions des espèces présentes dans les deux phases par l'utilisation d'un modèle de complexation (le système comporte un nombre considérable de réactions chimiques).

2^{ème} étape :

Calcul de l'équilibre de phase : utilisant le modèle UNIQUAC modifiée pour le cas où les électrolytes sont présents dans le système. Cependant cela nécessite des paramètres d'interaction qui sont également calculées en utilisant les données expérimentales rapportées dans la littérature.

III.3.1 Modèle de complexation

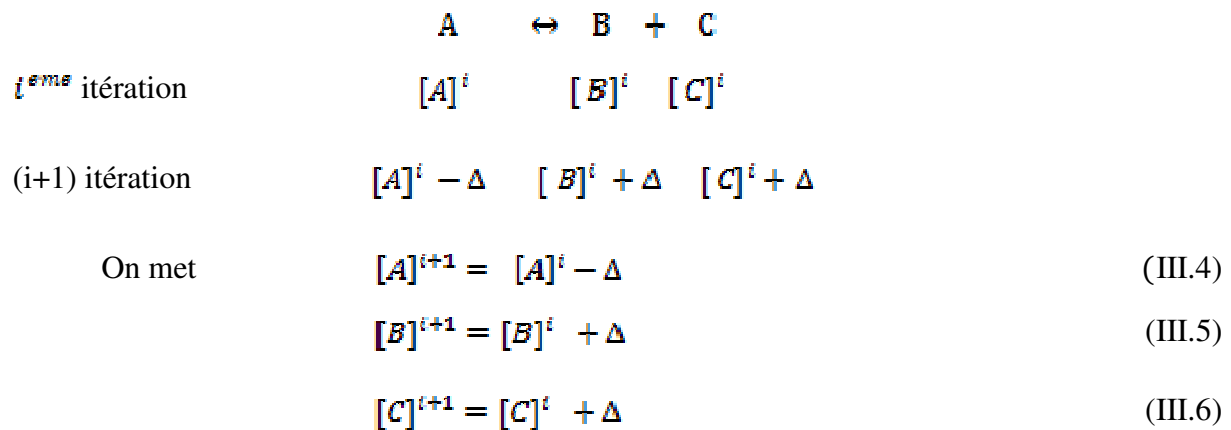
Le modèle proposé par DEVORE [67] a supposé que l'électrolyte en se dissociant conduit à la formation d'un complexe (ou plusieurs complexes) suivant les réactions équilibrées.



Avec K_1, K_2, \dots, K_i expriment les constantes d'équilibres des réactions de dissociation

Les concentrations initiales de différentes espèces dans le mélange réactionnel sont spécifiées tandis que celles des espèces résultantes de la dissociation de l'électrolyte sont considérés égales à zéro.

Si $[A]^i, [B]^i$ etc. représentent les concentrations molaires à la $i^{ème}$ itération, les valeurs de l'itération suivante (i+1) vont être calculées à partir des équations d'équilibre par exemple:



Où Δ est le pas de concentration

La constante d'équilibre à l'itération (i) est donnée par :

$$K_i = \frac{([C]^i + \Delta)([B]^i + \Delta)}{([A]^i - \Delta)} \quad (III.7)$$

En négligeant les termes de Δ dont les exposants supérieurs à 1 on trouve :

$$\Delta_1 = \frac{K_1 [A]^i - [B]^i [C]^i}{[C]^i + [B]^i + K_1} \quad (III.8)$$

Les concentrations des espèces sont ajustées à plusieurs reprises pendant un même cycle itératif. Si une réaction produite une concentration négative elle est sautée jusqu'à la prochaine itération. En s'approchant de l'équilibre toutes les réactions vont donner des concentrations positives et des deltas assez petits [67].

III.3.1.1 Application du modèle

Tous d'abord il faut connaître toutes les réactions qui peuvent avoir lieu dans le système ainsi que leurs constantes d'équilibre. Dans notre cas on fait l'étude de cinq systèmes de purification de l'acide phosphorique, contaminé par les métaux lourds cités dans le tableau III.1

Tableau III.1 : Description des systèmes à modélisé

Ion métallique	Etude expérimentale réalisée par	Complexant utilisé	Diluant utilisé
Le magnésium Mg^{2+}	Y.Jing et L.Daijun [6]	Acide dinonylnaphthalene sulfonique (DNNSA)	Kérosène
Le cadmium Cd^{2+}	M. Touati et coll [7]	Acide di (2-ethylhexyl) dithiophosphorique ($D_2EHDTPA$)	Dodécane
Le cuivre Cu^{2+}	A.Ocio, M. P. Elizalde [8]	5-Dodecylsalicylaldoxime (LIX 622)	Toluène
Le zinc Zn^{2+}	A.Ocio, M. P. Elizalde [9]	Acide bis(2,4,4-triméthylpentyl)dithiophosphinique (Cyanex 301)	Toluène
Le plomb Pb^{2+}	B. Menoyo et coll[10]	Acide bis (2,4,4-triméthylpentyl) thiophosphinique (Cyanex 302)	Toluène

Les différents équilibres chimiques ayant lieu dans la phase aqueuse sont : la dissociation [50]-[68] et la complexation [6-10] à 25°C:





En appliquant le modèle déjà décrit on aura :

$$\Delta_1 = \frac{K_1[\text{H}_2\text{PO}_4] - [\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}^+] + K_1} \quad (\text{III.20})$$

$$\Delta_2 = \frac{K_2[\text{H}_2\text{PO}_4^-] - [\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}^+] + [K_2]} \quad (\text{III.21})$$

$$\Delta_3 = \frac{K_3[\text{HPO}_4^{2-}] - [\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]}{[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{H}^+] + K_3} \quad (\text{III.22})$$

$$\Delta_4 = \frac{K_4[\text{H}_2\text{PO}_4][\text{H}_2\text{PO}_4^-] - [\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^-]}{1 + K_4[\text{H}_2\text{PO}_4] + K_4[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \quad (\text{III.23})$$

$$\Delta_5 = \frac{K_5[\text{H}^+][\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^-] - [\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7]}{1 + K_5[\text{H}^+] + K_5[\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^-]} \quad (\text{III.24})$$

$$\Delta_6 = \frac{K_6 - [\text{H}^+][\text{OH}^-]}{K_6 + [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]} \quad (\text{III.25})$$

$$\Delta_7 = \frac{K_7[\text{Mg}^{2+}][(\text{HA})_2] - [(\text{MgA}_2\text{.GHA})][\text{H}^+]^2}{K_7[(\text{HA})_2] + K_7[\text{Mg}^{2+}] + 4[\text{H}^+][(\text{MgA}_2\text{.GHA})] + [\text{H}^+]^2} \quad (\text{III.26})$$

$$\Delta_8 = \frac{K_8[\text{Cd}^{2+}][\text{HR}]^2 - [\text{CdR}_2][\text{H}^+]^2}{K_8[\text{HR}]^2 + 4K_8[\text{Cd}^{2+}][\text{HR}] + 4[\text{H}^+][\text{CdR}_2] + [\text{H}^+]^2} \quad (\text{III.27})$$

$$\Delta_9 = \frac{K_9[\text{Zn}^{2+}][\text{HR}]^2 - [\text{ZnR}_2][\text{H}^+]^2}{K_9[\text{HR}]^2 + 4K_9[\text{Zn}^{2+}][\text{HR}] + 4[\text{H}^+][\text{ZnR}_2] + [\text{H}^+]^2} \quad (\text{III.28})$$

$$\Delta_{10} = \frac{K_{10}[\text{Cu}^{2+}][\text{HR}]^2 - [\text{CuR}_2][\text{H}^+]^2}{K_{10}[\text{HR}]^2 + 4K_{10}[\text{Cu}^{2+}][\text{HR}] + 4[\text{H}^+][\text{CuR}_2] + [\text{H}^+]^2} \quad (\text{III.29})$$

$$\Delta_{11} = \frac{K_{11}[\text{Pb}^{2+}][\text{HR}]^2 - [\text{PbR}_2][\text{H}^+]^2}{K_{11}[\text{HR}]^2 + 4K_{11}[\text{Pb}^{2+}][\text{HR}] + 4[\text{H}^+][\text{PbR}_2] + [\text{H}^+]^2} \quad (\text{III.30})$$

La résolution des équations de III.20 jusqu'à III.25 se fait simultanément et celle de III.26 jusqu'à III.30 se fait selon le système étudié.

III.3.1.2 Organigramme

Pour la résolution de ce problème nous avons mis au point un code de calcul en langage FORTRAN 77 dont l'organigramme est le suivant :

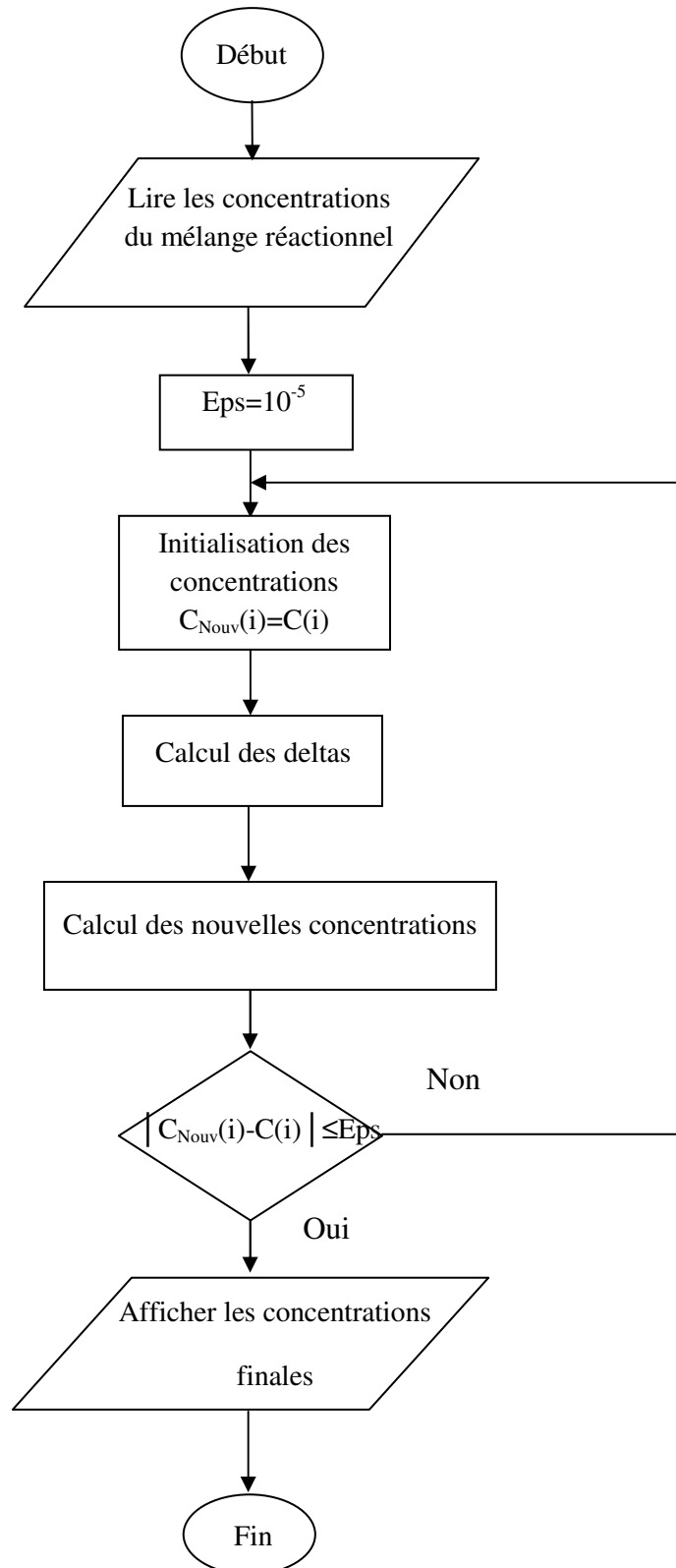


Figure III.1 : Organigramme du programme de calcul de la composition du système

III.3.2 Modèles thermodynamiques

Un problème important rencontré en génie chimique réside dans le calcul des équilibres entre phases et des enthalpies pour les systèmes multi constituants. Un système de calcul efficace n'est capable de donner des résultats fiables que si des modèles appropriés sont disponibles. Ainsi, un système avancé doit-il pouvoir offrir de nombreuses méthodes d'estimation et plus encore être à même d'intégrer facilement des nouvelles méthodes. Ces méthodes reposent sur des modèles thermodynamiques dont le choix doit être principalement dicté par le souci de rigueur, de fiabilité et de validité pour un nombre maximum de corps purs et de mélanges[69].

III.3.2.1 Modèles thermodynamiques pour les systèmes électrolytes

Les électrolytes jouent un rôle important dans l'industrie chimique et sont utiles dans des domaines de science et de technologie très variés tel que les procédés de cristallisation, le contrôle de la pollution des eaux, les effets salting-in et salting-out dans l'extraction et la distillation. Ce sont des exemples dans lesquels la connaissance de l'activité des électrolytes est à la base d'une bonne compréhension des phénomènes. Par la suite, des modèles précis pour les propriétés thermodynamiques des solutions d'électrolytes sont essentiels pour le design et le contrôle de ces processus. Plusieurs efforts ont été faits pour développer des modèles thermodynamiques avec des expressions simples ayant moins de paramètres ajustables [70]. Il est à noter que pour chaque modèle électrolytique, un grand nombre de données sont nécessaires pour représenter un système donné (stoechiométrie des réactions électrolytiques, constante d'équilibre de ces réactions, enthalpie de formation à dilution infinie, paramètres d'interaction et ou décomposition fonctionnelle). A l'heure actuelle, les paramètres de ces modèles ont été renseignés de manière à permettre la représentation d'un certain nombre de systèmes [69].

a- Éléments thermodynamiques

Les éléments thermodynamiques les plus importants pour les systèmes renfermant des électrolytes sont bien décrits par Prausnitz [71], Walas [72] et Sandler [73].

a1- Échelles de concentrations

Différents types d'échelles de concentration peuvent être utilisés dans le cas des systèmes électrolytes. Le choix d'une échelle particulière dépend surtout du modèle considéré

et il est assez plus important. A titre d'exemple, la définition de l'état standard dépend largement de l'échelle de concentration adoptée. Les systèmes comprennent de ou des solvants, généralement de l'eau ainsi que les espèces ionique.

Si une phase liquide contient n_m moles de solvant n ($n=1, \dots, N_{sol}$ ou N_{sol} est le nombre des composants du solvant) et n_j moles de l'ion j ($j=1, \dots, N_{ion}$ ou N_{ion} est le nombre d'espèces ioniques). Sur la base d'une dissociation totale des électrolytes, les fractions molaires du solvant n , x_n , et l'ion j , x_j sont définies par [74]:

$$x_n = \frac{n_n}{\sum_m n_m + \sum_i n_i} \quad (\text{III.30})$$

$$x_j = \frac{n_j}{\sum_m n_m + \sum_i n_i} \quad (\text{III.31})$$

Avec: $m = 1, \dots, n, \dots, N_{sol}$; $i = 1, \dots, j, \dots, N_{ion}$.

\sum_m, \sum_i représentent les sommations sur tout les composés de solvant et toutes les espèces ioniques, respectivement.

a2- Potentiel chimique

Le problème des équilibres de phases est exprimé mathématiquement par le biais du potentiel chimique μ_i d'un composant i qui est défini par :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_k \neq i} \quad (\text{III.32})$$

Où : G est l'énergie libre de Gibbs de la solution.

Le potentiel chimique est donné sous forme intégrée par :

$$\mu_i = \mu_i^{ref} + RT \ln a_i \quad (\text{III.33})$$

Avec μ_i^{ref} est le potentiel chimique a l'état standard.

Dans le cas des solutions électrolytes, le choix de l'état standard est assez important ou différents états standard peuvent être adoptés.

Le potentiel chimique du solvant n est exprimé comme suit [74] :

$$\mu_n = G_n^0 + RT \ln (x_n \gamma_n) \quad (\text{III.34})$$

Où G_n^0 est la fonction de Gibbs standard du liquide pur à la température T et la pression P du système, et γ_n est un coefficient de l'activité symétrique, ou $\gamma_n \rightarrow 1$ quand $x_n \rightarrow 1$

L'expression suivante pour le potentiel chimique de l'ion j :

$$\mu_j = G_j^* + RT \ln(x_j \gamma_j^*) \quad (\text{III.35})$$

Où G_j^* est la fonction standard de Gibbs de l'ion j sur la même base T et la pression P et la composition du solvant pour le même système, γ_j^* est souvent appelée le coefficient d'activité non-symétrique, ou $\gamma_j^* \rightarrow 1$ quand $\sum_i x_i \rightarrow 0$

A l'équilibre liquide-liquide pour deux liquides partiellement miscibles, 1 et 2 le critère de l'isofugacité (égalité de l'activité) pour le solvant n donne :

$$x_n^1 \gamma_n^1 = x_n^2 \gamma_n^2 \quad (\text{III.36})$$

Pour l'ion j, nous prenons :

$$\mu_j^1 = \mu_j^2 \quad (\text{III.37})$$

$$G_j^{*1} + RT \ln(x_j^1 \gamma_j^{*1}) = G_j^{*2} + RT \ln(x_j^2 \gamma_j^{*2}) \quad (\text{III.38})$$

Où :

$$x_j^1 \gamma_j^{*1} \exp\left[\frac{G_j^{*1} - G_j^{*2}}{RT}\right] = x_j^2 \gamma_j^{*2} \quad (\text{III.39})$$

Puisque la fonction standard de Gibbs G_j^* est une fonction de la composition du solvant

G_j^{*1} n'est pas égale à G_j^{*2} , et il faut connaître comment varie G_j^* avec la composition du solvant pour calculer la distribution de l'ion j entre les deux phases, C'est la différence fondamentale pour les calculs de l'équilibre liquide-liquide avec des systèmes non électrolytes et pour le moment il n'existe pas encore de modèles acceptables de G_j^* . Ceci explique en grande partie le plus grand nombre de travaux pour l'équilibre liquide-vapeur que liquide-liquide.

Cependant pour contourner ces difficultés et ainsi résoudre ce problème on utilise le fait que dans ce travail les systèmes considérés sont dilués et d'après [74], l'énergie libre de Gibbs exprimée sur la base des fractions molaires peuvent être prise comme indépendante de la composition de la phase solvant. Par conséquent le terme exponentiel de l'équation (III-34) peut être négligé pour aboutir au critère classique suivant :

$$x_j^1 \gamma_j^{*1} = x_j^2 \gamma_j^{*2} \quad (\text{III.40})$$

Dans les calculs des équilibres liquide-liquide avec des électrolytes, une autre condition est que les états de l'électro neutralité doivent avoir lieu dans chaque phase [72]:

$$\sum_i x_i^1 z_i = \sum_i x_i^2 z_i = 0, \quad i = 1, \dots, j, \dots, N_{\text{ion}} \quad (\text{III.41})$$

III.3.2.2 Modèles thermodynamiques pour calculer le coefficient d'activité

Le choix d'un modèle thermodynamique adapté au système étudié (constituants, conditions opératoires) est très important. Il va conditionner en grande partie la fiabilité et la faisabilité des calculs effectués [69].

Le calcul des équilibres liquide-liquide repose sur l'estimation des coefficients d'activité pour prédire ou corréliser ces derniers [75], on fera appel aux modèles précis selon les propriétés des mélanges étudiés (électrolytes, non électrolytes, hydrocarbures, polymères...etc.), parmi ces modèles on cite NRTL, UNIFAC et UNIQUAC. Dans notre étude le calcul des paramètres d'interactions ou plus précisément le coefficient d'activité se fait par le modèle UNIQUAC modifié.

a- Modèle basé sur UNIQUAC modifié

Le modèle UNIQUAC modifié (UNIversal QUAsi-Chemical) est basé sur l'hypothèse de ce que les électrolytes du système sont complètement dissociés. Le calcul du coefficient d'activité par ce modèle comprend les éléments suivants [69]:

- Contribution de type Debye-Huckel pour prendre en compte les effets électrostatiques des ions dans la solution ;
- Terme combinatoire qui prend en compte les différences de forme et de taille des espèces présentes ;
- Terme résiduel qui prend en compte les interactions entre les différentes espèces présentes.

La fonction molaire d'excès de Gibbs non-symétrique, est calculée comme étant la somme du terme de Debye-Huckel et celui de l'UNIQUAC pour donnée [76]:

$$G^{E*} = G_{D-H}^{E*} + G_{UNI}^{E*} \quad (\text{III.42})$$

Le terme de Debye-Huckel est exprimé par :

$$G_D^{E_H} / RT = - \sum_m x_m M_m \frac{4}{3} A I^{3/2} \tau(\xi), \xi = bI^{1/2} \quad (\text{III.43})$$

Où :

$$\tau(\xi) = \frac{3}{\xi^3} \left[\ln(1 + \xi) - \xi + \frac{\xi^2}{2} \right] \text{ on a } \tau(\xi) \rightarrow 1 \text{ quand } \xi \rightarrow 0 \quad (\text{III.44})$$

\sum_m est la sommation sur tous les composants du solvant et x_m est la fraction molaire des espèces m dans le solvant.

M_m est la masse molaire du solvant m . I étant la force ionique est définie par :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 = \frac{1}{2} \sum_i x_i z_i^2 / \sum_m x_m M_m \quad (\text{III.45})$$

\sum_i toujours la sommation sur toutes les espèces ioniques.

Du moment que l'état standard pour les ions est basé sur une dilution infinie dans l'eau pure, le paramètre A dans le terme de Debye-Huckel est calculé à partir des propriétés physiques de l'eau. Dans le but de simplifier les calculs, A est représenté par un polynôme du second ordre dépendant de la température, comme suit [76]:

$$A = 1.131 + 1.33510^{-3}(t / ^\circ\text{C}) + 1.16410^{-5}(t / ^\circ\text{C})^2 \quad (\text{III.46})$$

$$b = 1.50(\text{kg/mole})^{1/2} \quad (\text{III.47})$$

Dans l'équation UNIQUAC la fonction d'excès molaire symétrique de Gibbs G_{UNI}^E est calculée par la somme du terme combinatoire, G_C^E et du terme résiduel G_R^E .

Le terme résiduel pour la fonction molaire d'excès de Gibbs symétrique est donné par [74]:

$$G_R^E / RT = - \sum_l x_l q_l \ln \left(\sum_K \theta_K \Psi_{Kl} \right) \quad (\text{III.48})$$

Où \sum_l et \sum_K sont les sommations sur tous les composants du système, q_l est le paramètre de l'aire de surface et θ_K est la fraction de l'aire de surface :

$$\theta_K = \frac{x_K q_K}{\sum_l x_l q_l} \quad (\text{III.49})$$

Ψ_{Kl} est donné par :

$$\Psi_{Kl} = \exp \left(- \frac{a_{kl}}{T} \right) \quad (\text{III.50})$$

$$a_{kl} = u_{Kl} - u_{ll} \quad (\text{III.51})$$

Où u_{Kl} et u_{ll} sont les paramètres d'énergie d'interaction [76].

Pour les systèmes mélange de solvant/sel il a été prouvé qu'il était plus commode d'introduire la dépendance de concentration dans les paramètres d'énergie d'interaction entre l'ion i et le solvant m . Des équations ont été proposées pour le calcul des valeurs de « a » comme suit [74]:

$$a_{im} = a_{im}^* + \theta_i \sum_{j \neq i} \delta_{ij,m} \theta_j \quad (III.52)$$

$$a_{mi} = a_{mi}^* + \theta_i \sum_{j \neq i} \delta_{ij,m} \theta_j \quad (III.53)$$

Où a_{im}^* et a_{mi}^* les paramètres d'interactions de référence, $\delta_{ij,m}$ est un paramètre et la sommation est sur toutes les espèces ioniques, excepté i , notant que a_{im}^* et a_{mi}^* ont la même dépendance de concentration [74].

La partie combinatoire de l'équation UNIQUAC ne change pas et la fonction non symétrique d'excès de Gibbs est reliée à la fonction symétrique G_{UNI}^E , comme suit :

$$G_{UNI}^{E*}/RT = G_{UNI}^E/RT - \sum_i x_i \ln \gamma_{i,UNI}^{\infty} \quad (III.54)$$

Où $\gamma_{i,UNI}^{\infty}$ constitue la contribution de l'UNIQUAC au coefficient d'activité à dilution infinie de l'ion i (à dilution infinie $\sum_i x_i \rightarrow 0$) [74].

Les coefficients d'activité sont obtenus par différenciation de la fonction totale d'excès de Gibbs et les différentes contributions pour le solvant n et l'ion b sont donnés par les expressions suivantes [75] :

Le terme de Debye-Huckel :

$$\ln \gamma_n^{DH} = M_n \frac{ZA}{b^3} (1 + bI^{1/2} - 1 / (1 + bI^{1/2}) - 2 \ln(1 + bI^{1/2})) \quad (III.55)$$

$$\ln \gamma_b^{sDH} = -Z_b^2 A \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} \quad (III.56)$$

Le terme combinatoire:

$$\ln \gamma_n^c = \ln \frac{\phi_n}{x_n} + 1 - \frac{\phi_n}{x_n} - \frac{1}{2} z q_n \left(\ln \frac{\phi_n}{\theta_n} + 1 - \frac{\phi_n}{\theta_n} \right) \quad (III.57)$$

$$\ln \gamma_b^{s,c} = \ln \frac{\phi_b}{x_b} - \frac{\phi_b}{x_b} - \ln \frac{r_b}{r_w} + \frac{r_b}{r_w} - \frac{1}{2} z q_b \left(\ln \frac{\phi_b}{\theta_b} - \frac{\phi_b}{\theta_b} - \ln \frac{r_b q_w}{r_w q_b} + \frac{r_b q_w}{r_w q_b} \right) \quad (III.58)$$

Où r_w et q_w sont les paramètres de l'aire, de volume, et de surface de l'eau et $Z = 10$.
 θ_b et ϕ_b sont calculées suivant l'équation (III.49) et ϕ_n :

$$\phi_n = x_n r_n / \sum_i x_i r_i \quad (\text{III.59})$$

Le terme résiduel :

$$\text{Ln}\gamma_n^R = q_n \left(1 - \text{Ln}s_n - A_n - \frac{2}{T} B \right) \quad (\text{III.60})$$

$$\text{Ln}\gamma_b^{s,R} = q_b \left(-\text{Ln}s_b - A_b + \frac{1}{T} (D_b + E_b - 2B) + \text{Ln}\Psi_{w,b}^{oo,w} + \Psi_{b,w}^{oo,w} \right) \quad (\text{III.61})$$

Où

$$s_l = \sum_k \theta_k \Psi_{kl} \quad (\text{III.62})$$

$$C_{kl} = \frac{\Psi_{kl}}{s_l} \quad (\text{III.63})$$

$$A_k = \sum_l \theta_l C_{kl} \quad (\text{III.64})$$

$$D_b = \sum_{l \neq b} \sum_m \theta_l^2 \theta_m \delta_{lb,lm} (C_{lm} + C_{ml}) \quad (\text{III.65})$$

$$E_b = \sum_m \theta_m f_{bm} (C_{bm} + C_{mb}) \quad (\text{III.66})$$

$$f_{bm} = \theta_b \sum_{l \neq b} \delta_{bl,lm} \theta_l \quad (\text{III.67})$$

$$B = \sum_l \theta_l E_l \quad (\text{III.68})$$

$\Psi_{w,b}^{oo,w}$ et $\Psi_{b,w}^{oo,w}$ sont les valeurs de $\Psi_{w,b}$ et $\Psi_{b,w}$ dans l'eau pure. \sum_k et \sum_l sont des sommations sur toutes les espèces du système.

Donc les coefficients d'activité sont calculés comme suit [76] :

$$\text{Ln}\gamma_n = \text{Ln}\gamma_n^{DH} + \text{Ln}\gamma_n^C + \text{Ln}\gamma_n^R \quad (\text{III.69})$$

$$\text{Ln}\gamma_b^s = \text{Ln}\gamma_b^{s,DH} + \text{Ln}\gamma_b^{s,C} + \text{Ln}\gamma_b^{s,R} \quad (\text{III.70})$$

III.3.2.3 Estimation des paramètres d'interaction

Les paramètres d'interaction du modèle UNIQUAC modifié peuvent être déterminés à partir de la minimisation d'une fonction objective qui peut être écrite comme suit:

$$F_{OBJ} = \sum_j \sum_i \left(\left[(y_i x_i)_{Exp} - (y_i x_i)_{Cal} \right]^2 + \left[(y_i x_i)_{Exp} - (y_i x_i)_{Cal} \right]^2 \right) \quad (\text{III.71})$$

Avec $(Y_i X_i)_{Exp}$ et $(Y_i X_i)_{Cal}$ sont les activités expérimentales et calculées du constituant i dans les deux phases pour chaque ligne d'attache i .

Pour résoudre cette fonction objective une méthode numérique est nécessaire. Un code de calcul en Fortran a été développé est basé sur une méthode numérique appropriée qui sera décrite en détaille dans le paragraphe qui suit.

III.3.2.4 Méthode numérique

Lorsqu'une fonction dépend de plusieurs variables l'optimisation devient plus difficile. Il est même difficile de visualiser une fonction qui dépend de plus de deux variables. L'algorithme du simplexe Nelder Mead est une méthode d'optimisation d'une fonction avec plusieurs variables [77].

Algorithme de Nelder-Mead

En dimension n , un simplexe est un polygone à $(n + 1)$ sommets (en 2D : triangle)

Le principe est de déplacer dans le domaine un simplexe en remplaçant itérativement le plus mauvais point, (c'est-à-dire le point du simplexe où f atteint sa plus grande valeur), par un point meilleur. Il y a 3 étapes: réflexion, contraction et expansion.

Dans ses grandes lignes, l'algorithme est le suivant [78]:

1. Soit un simplexe : x_0, x_1, \dots, x_n , qui peut être construit au départ en prenant par exemple :

$$x_j = x_0 + p e_j + \sum_{k=1}^{n-j} q e_k \quad j = 1, \dots, n \quad (III.72)$$

Avec :

x_0 : Point initial.

α : La taille initiale.

e_j : Le vecteur de la base canonique dans la j^{e} direction

e_k : Vecteur de base dans la direction k .

$$p = \frac{\alpha}{n\sqrt{2}} (\sqrt{n+1} + n - 1) \quad (III.73)$$

$$q = \frac{\alpha}{n\sqrt{2}} (\sqrt{n+1} - 1) \quad (III.74)$$

2. soit : x_s le point du simplexe où f est maximale $f(x_s) = f_s$

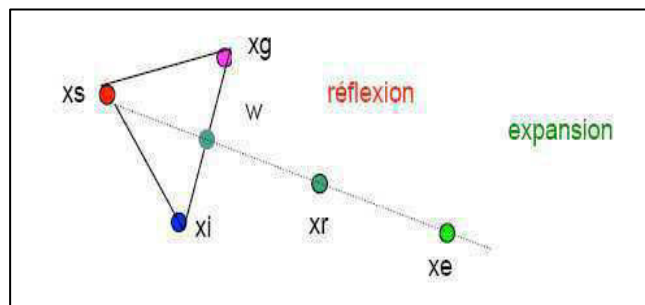
x_g celui où elle prend sa 2^{ème} plus grande valeur

x_i celui où elle est minimale $f(x_i) = f_i$

w : barycentre des points x_j pour $j \neq s$ (sauf le max)

3. **Réflexion** (s'éloigner de x_s): créer un point x_r sur la droite $x_s w$:

$$x_r = w + \alpha (w - x_s) \text{ avec } \alpha > 0 (\alpha=1) \text{ Calculer } f(x_r) = f_r$$



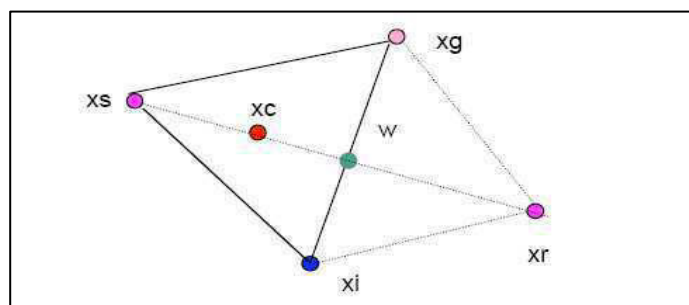
4. Si $f_i < f_r < f_g$ remplacer x_s par x_r et aller en (2) (i, g, r)

5. Si $f_r < f_i$ (x_r meilleur que le min actuel) : essayer d'aller plus loin (**expansion**) en calculant : $x_e = w + \beta (x_r - w)$ avec $\beta > 0$ ($\beta = 2$)

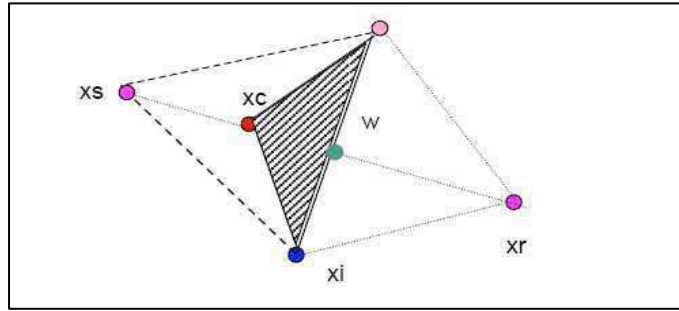
6. Si $f(x_e) < f_r$ remplacer x_s par x_e et aller en (2) avec (i, g, e)

7. Sinon ($f(x_e) \geq f_r$) remplacer x_s par x_r et aller en b) avec (i, g, r)

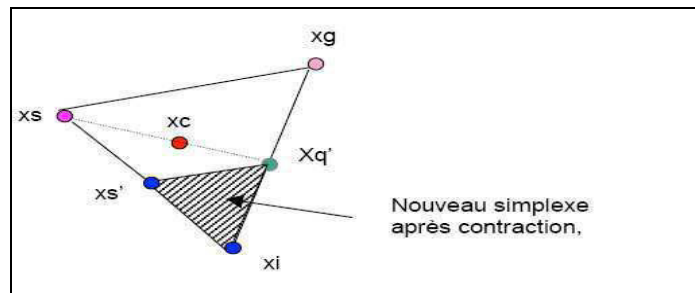
8. Si $f_g < f_r < f_s$ (x_r pas meilleur que x_g), se rapprocher de x_i (**contraction**): en calculant x_c : $x_c = w + \gamma (w - x_s)$ avec $0 < \gamma < 1$ ($\gamma = 0.5$)



9. Si $f_c \leq f_s$, remplacer x_s par x_c et aller en (2) avec (c, g, i)



10. Si $f_c > f_s$ (x_c encore moins bon que le pire des points, se rapprocher du meilleur):
 remplacer tous les points par : $x_j' = x_i + 0.5 (x_i - x_j)$ et aller en (2) avec le simplexe
 de
 taille réduite (s', i, q')



• Critère de convergence

Et on arrête lorsque toutes les valeurs de la fonction sur les points du simplexe sont proches en moyenne).

$$\left\{ \frac{1}{1+n} \sum_{j=0}^n (f - f(w))^2 \right\}^{\frac{1}{2}} < \epsilon \tag{III.75}$$

C'est une méthode assez efficace et robuste lorsqu'il y a peu de variables (< 10). Un attribut de l'algorithme de Nelder-Mead est qu'il est d'ordre zéro, c'est-à-dire, il ne requiert pas de calcul de gradient. Le second avantage de Nelder-Mead est d'être une méthode rapide et robuste, relativement aux méthodes d'ordre zéro [77].

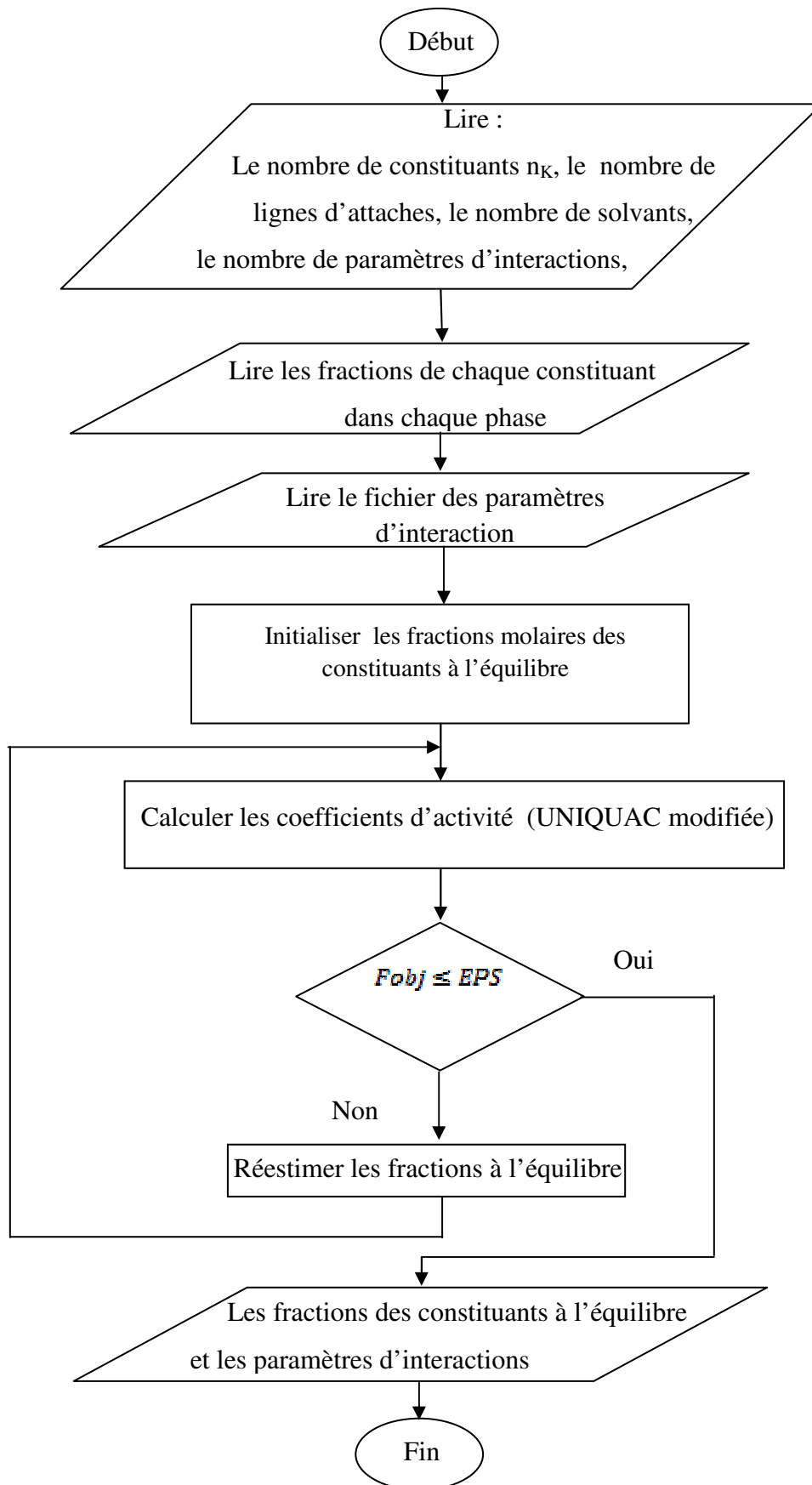
III.4 Algorithme de calcul des équilibres liquide-liquide

La détermination des données d'équilibre liquide-liquide pour les systèmes étudiés par le modèle UNIQUAC modifié, nécessite la connaissance des paramètres d'interaction qui doivent être estimés en utilisant des données expérimentales et en minimisant la fonction objective donnée par l'équation (III.71). Pour cela nous avons mis au point un code de calcul en langage Fortran 77 dont les étapes d'organigramme sont les suivants :

- Fixer la température, le nombre de constituant et le nombre de ligne d'attache.
- Faire entrer les données expérimentales pour chaque constituant et pour chaque ligne d'attache.
- Estimer un état initial pour les paramètres d'interaction.
- Minimiser la fonction objective en utilisant la méthode de minimisation de Nelder et Mead.
- Refaire les calculs (procédure itérative) jusqu'à la convergence.

Les résultats de l'application de la méthode de Nelder Mead pour les systèmes envisagés ainsi qu'une comparaison avec les données expérimentales issus de la littérature seront présentées dans le chapitre IV.

III.4.1 Organigramme du code de calcul des équilibres

**Figure III.2:** Organigramme du code de calcul des équilibres

CHAPITRE IV

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV.1 Introduction

Dans le but d'étudier la modélisation de la purification de l'acide phosphorique par extraction liquide-liquide, le modèle a été proposé et testé pour cinq différents systèmes (déjà cités dans le chapitre III). Les résultats sont exprimés en fonction du rapport de complexation R qui est défini comme étant la concentration du complexe formé par rapport à la concentration initiale du métal et cela comme le montre l'équation suivante [49]:

$$R = \frac{[\text{complexe formé}]}{[\text{métal}]_0} \quad (\text{IV.1})$$

L'objectif fixé à travers cela est la détermination des paramètres d'interaction des espèces présentes lors de la purification de l'acide en déterminant ainsi les fractions molaires de chaque constituant dans chaque phase (nous étudions l'équilibre chimique et l'équilibre physique).

IV.2 Equilibre chimique et processus de complexation

Avant de présenter les résultats obtenus pour tous les cations métalliques concernant les différents équilibres chimiques ainsi que le processus de complexation (en faisant l'étude de l'effet de certains paramètres sur le rapport de complexation tels que la concentration du complexe et la concentration initiale de l'acide phosphorique), on a jugé utile de vérifier la précision du code de calcul développé dans le cadre de cette étude.

IV.2.1 Validation du code de calcul

Pour vérifier la précision du code de calcul développé dans le cadre de cette étude nous avons comparé les résultats expérimentaux tirés de la littérature avec ceux calculés.

La figure IV.1 montre la comparaison entre les résultats obtenus à partir du modèle et les valeurs expérimentales pour le cas de purification de l'acide phosphorique contaminé par les

ions métalliques du magnésium, cadmium, zinc, cuivre et plomb, les agents complexant utilisés sont : l'acide dinonylnaphtalène sulfonique (DNNSA), l'acide di (2-ethylhexyl) dithiophosphorique (D₂EHDTPA) dissouts dans le kérosène et le dodécane respectivement pour le cas de magnésium et de cadmium, et pour les autres métaux les agents complexant sont : le 5-dodecylsalicylaldoxime (LIX 622), l'acide bis (2,4,4-triméthylpentyl) dithiophosphinique (Cyanex 301) et l'acide bis (2,4,4-triméthylpentyl) thiophosphinique (Cyanex 302) dissouts tous dans le toluène.

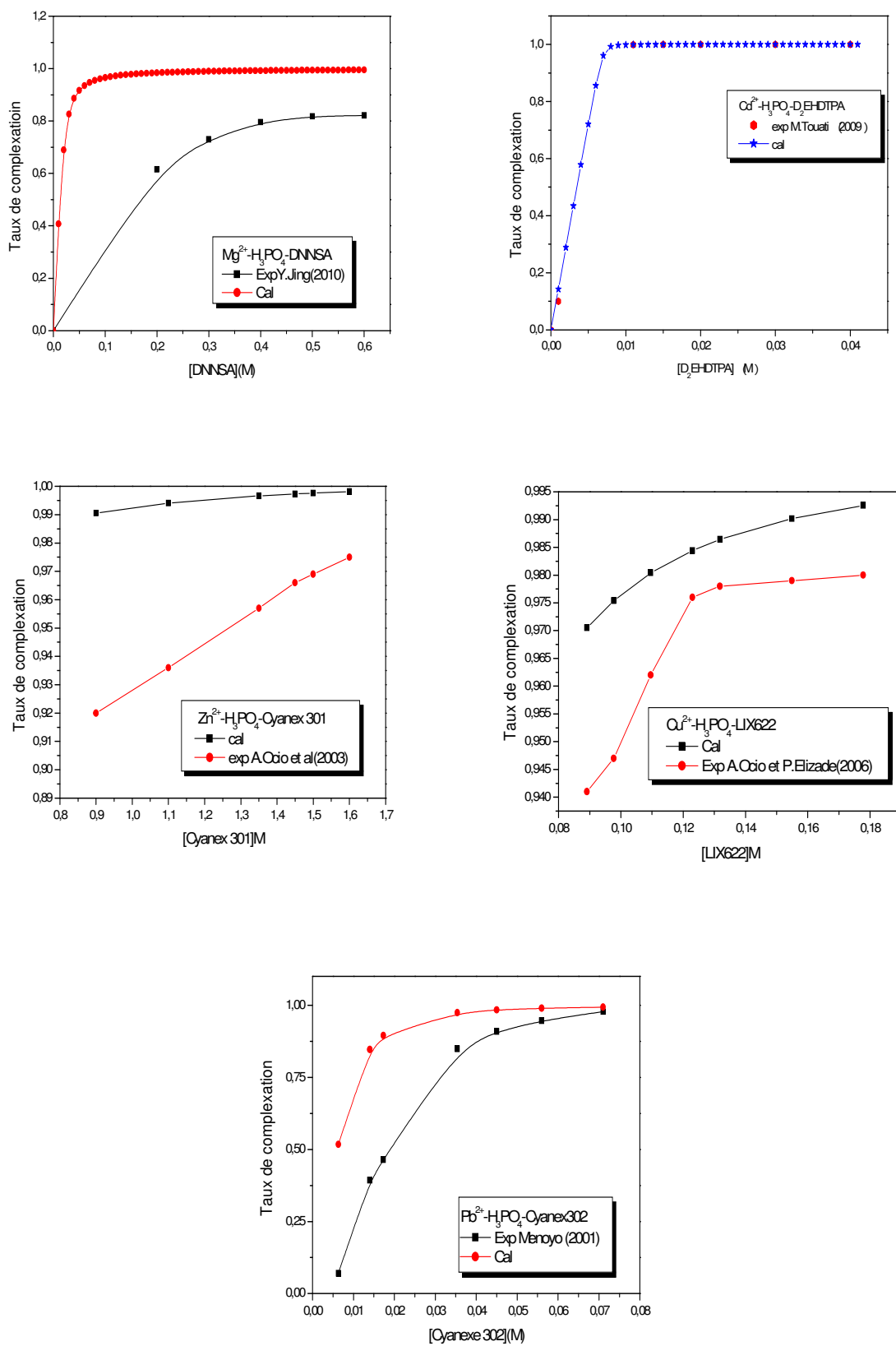


Figure IV.1 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et calculés pour tous les systèmes testés

On note que les résultats obtenus à partir du modèle sont en accord qualitative et quantitative avec les résultats expérimentaux pour le cas des ions du cadmium où d'après la figure IV.1 on note que les deux courbes expérimentale et calculée sont superposées.

Pour les deux systèmes Mg^{2+} - H_3PO_4 -DNNSA, Pb^{2+} - H_3PO_4 -Cyanex 302 l'accord est qualitatif mais quantitativement un décalage assez important est noté.

Pour Zn^{2+} - H_3PO_4 -Cyanex 301, Cu^{2+} - H_3PO_4 -LIX622 l'erreur moyenne entre les valeurs expérimentales et calculées est inférieure à 5%.

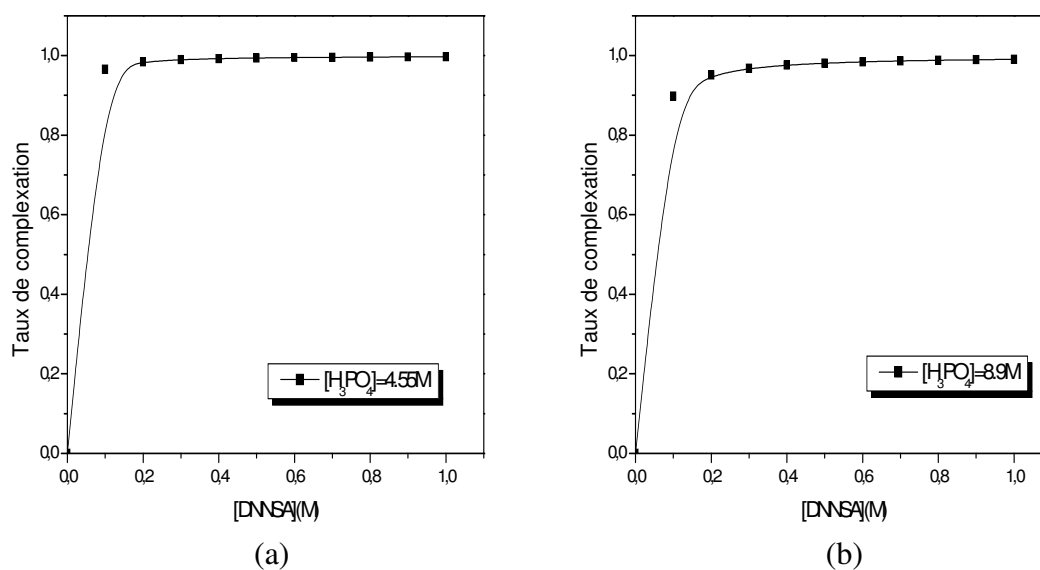
Donc on peut conclure que ce modèle est fiable.

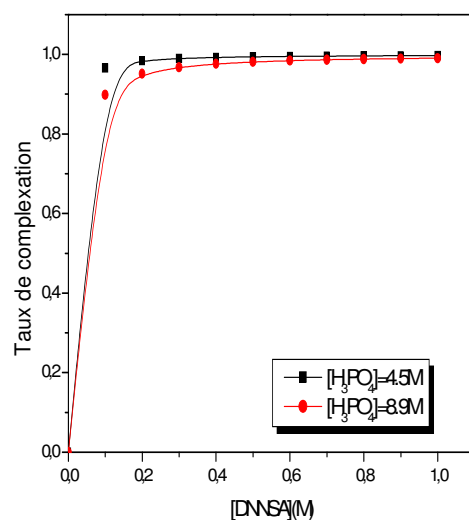
IV.2.2 Application du modèle sur la purification de l'acide phosphorique contaminé par les ions du magnésium

L'étude expérimentale a été réalisée par Y. Jing et D.Liu [6].

IV.2.2.1 Effet de la concentration du complexant sur le rapport de complexation

Dans le but d'étudier l'influence de la concentration du complexant sur le rapport de complexation on a porté sur la figure IV.3 cette variation pour une seule concentration initiale du contaminant (la concentration réelle du contaminant présente dans l'acide phosphorique) et deux concentrations de l'acide phosphorique une moyennement faible et l'autre forte.





(c)

Figure IV.2: Effet de la concentration du complexant sur le rapport de complexation pour $[Mg^{2+}] : 0.02M$ et à différentes concentrations de l'acide phosphorique: $[H_3PO_4] : 4.55M, 8.91M$

La figure IV.2 montre que le taux de complexation augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extractant DNNSA pour atteindre un palier à partir d'une valeur de 0.2M de la concentration d'extractant et ceci pour les deux concentrations supposées pour l'acide phosphorique.

On peut conclure que ce modèle est donc très important pour la détermination de la concentration de l'extractant qui est un paramètre clé pour une concentration donnée du métal sans faire des essais pour le réaliser.

IV.2.2.2 Effet de la concentration initiale de l'acide phosphorique sur le rapport de complexation

L'étude de l'influence de la concentration d'acide sur le rapport d'extraction est représentée sur la figure IV.3 en fixant les concentrations d'extractant (cinq valeurs sont considérées) et celle de l'ion (0.02M).

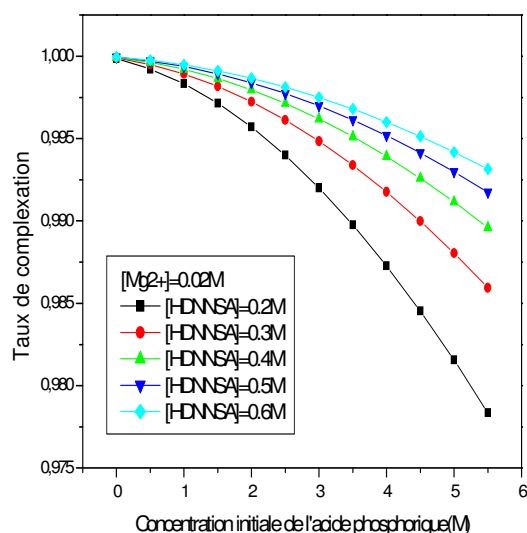


Figure IV.3: Effet de la concentration initiale de l'acide phosphorique sur le rapport de complexation pour différentes concentrations de complexant [DNNSA]: 0.2M, 0.3M, 0.4M, 0.5M, 0.6 M et a $[Mg^{2+}] = 0.02M$

L'analyse de la figure IV.3 montre que la complexation des ions est défavorisée par l'augmentation de la concentration de l'acide notamment pour les faibles concentrations d'extractant, ce qui peut être expliqué par la présence des ions H^+ dans presque toutes les réactions qui ont lieu dans ce système. On note aussi que le rapport de complexation prend des valeurs élevées lorsque la concentration d'extractant augmente.

IV.2.3 Application du modèle sur la purification de l'acide phosphorique contaminé par les ions du cadmium

Comme déjà mentionné précédemment pour le système $H_3PO_4-Cd^{2+}-D2TPA$ l'étude expérimentale a été réalisée par M.Touati et coll [7].

IV.2.3.1 Effet de la concentration du complexant sur le rapport de complexation

La figure IV.5 montre l'effet de la concentration du complexant sur le rapport de complexation pour deux concentrations de cadmium, une représente le cas réel de la concentration du métal présente dans l'acide phosphorique ($[Cd^{2+}] = 0.356 \cdot 10^{-2}M$) et l'autre raffinée ($[Cd^{2+}] = 6.67 \cdot 10^{-2}M$).

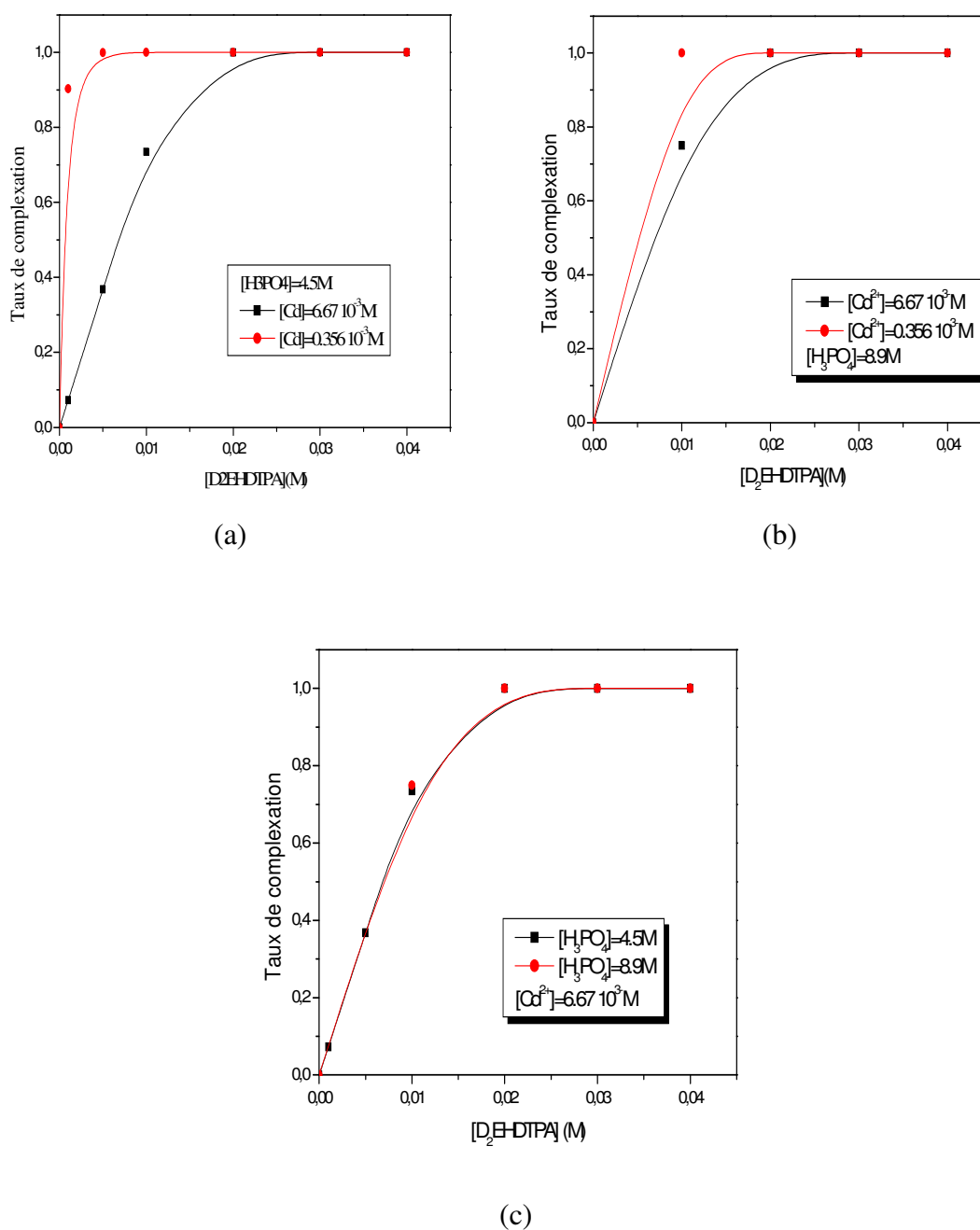


Figure IV.5: Effet de la concentration du complexant sur le rapport de complexation pour $[Cd^{2+}] : 6.67 \cdot 10^{-3}M$, et $[H_3PO_4] : 4.5M, 8.9 M$

De la figure IV.5 on peut déterminer la quantité de complexant qui peut extraire le maximum des ions du cadmium, d'après cette figure on note que des concentrations du complexant de 0.02 M, 0.01M donnent un bon rapport de complexation pour des

concentrations du métal de $6.67 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ et $0.356 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ respectivement ce qui est conclu depuis le palier noté de la figure.

IV.2.3.2 Effet de la concentration initiale de l'acide phosphorique sur le rapport de complexation

L'influence de la concentration initiale d'acide phosphorique sur l'extraction à été étudiée en variant la concentration d'acide entre 0 et 5.5M tout en gardant la concentration du métal et celle du complexant constants. Les résultats sont montrés sur la figure IV.6

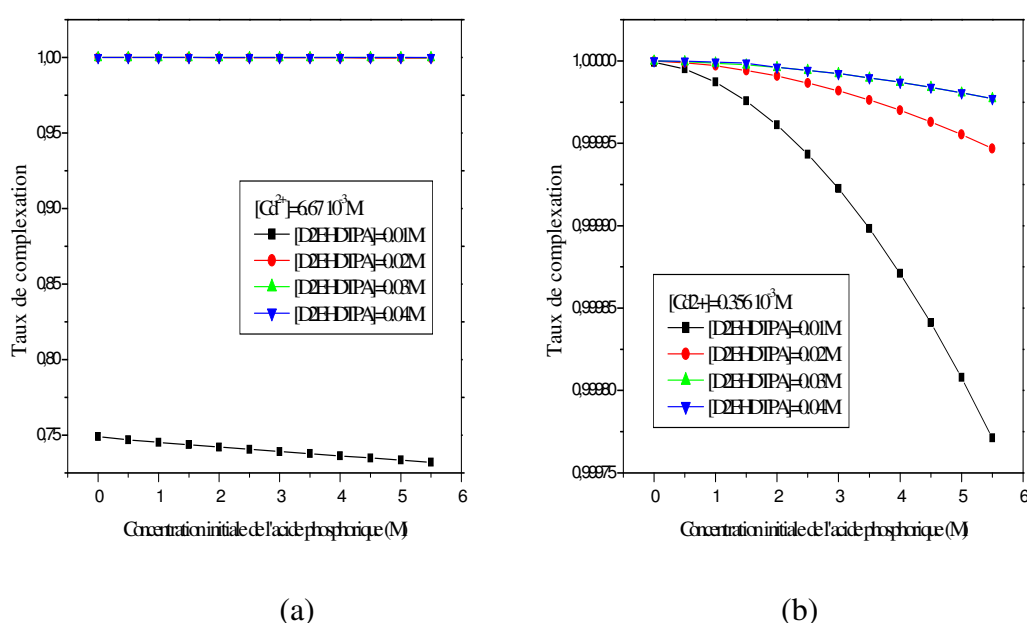


Figure IV.6: Effet de la concentration initiale de l'acide phosphorique sur le rapport de complexation pour différentes concentrations du complexant $[D_2EHDTPA]$: 0.01M, 0.02M, 0.03M, 0.04M

En augmentant l'acidité le rapport de complexation diminue et cela quelque soit la concentration du complexant ce qui est clair sur la figure IV.6.b, tandis que sur la figure IV.6.a on n'a pas pu observer cet effet à cause de l'échelle entre les concentrations étudiées du complexant, on conclu que la formation du complexe est défavorisée par l'acidité du milieu ce qui est déjà observé pour le cas précédent (cas du magnésium).

IV.2.4 Application du modèle sur la purification de l'acide phosphorique contaminé par les ions du zinc

Utilisant les données rapportées dans [9] on peut faire l'étude paramétrique qui suit.

IV.2.4.1 Effet de la concentration du complexant sur le rapport de complexation

L'effet de la concentration du complexant sur le rapport de complexation est représenté sur la figure IV.7.

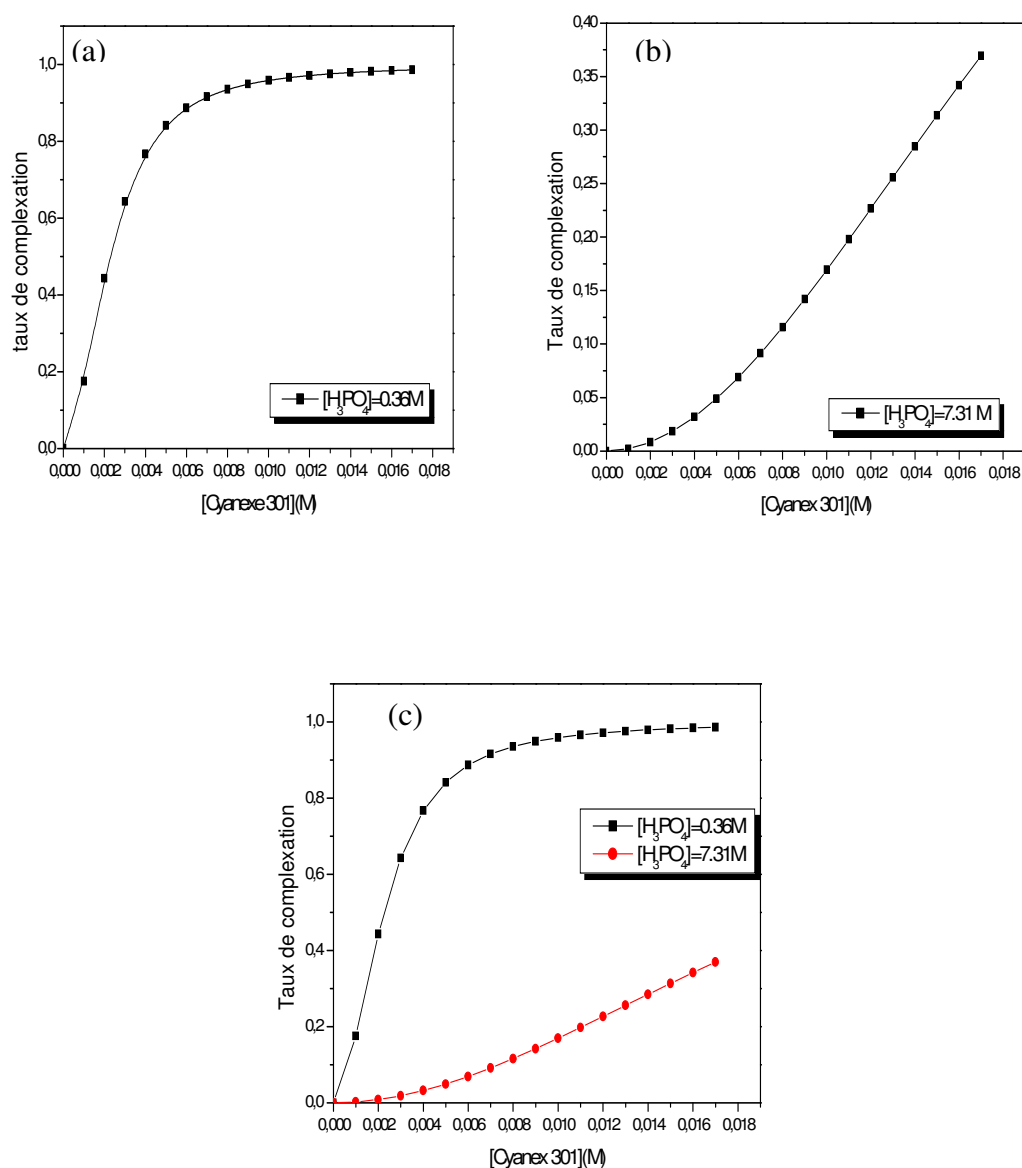


Figure IV.7 : Effet de la concentration du complexant sur le rapport de complexation pour différentes concentrations de l'acide phosphorique et $[Zn^{2+}] = 0.3 \cdot 10^{-3} M$

Pour voir l'influence de la concentration du complexant sur le rendement d'extraction ou bien le rapport de complexation on l'a apporté sur la figure IV.7, où d'après celle-ci il peut être constaté que le rendement augmente avec l'augmentation de la concentration du Cyanex 301 pour atteindre un palier à partir d'une valeur de 0.007M (figure IV.7.a).

On peut dire alors qu'une concentration de 0.007M du Cyanex 301 est suffisante pour éliminer plus de 90 % des cations initialement présents dans l'acide et cela pour une solution d'acide phosphorique de 0.36M contaminé avec les cations métalliques du zinc ($0.3 \cdot 10^{-3}M$).

Pour une solution d'acide phosphorique de 7.1M (figure IV.7.b) on note que la courbe ne ressemble pas à la courbe typique de l'extraction. On note aussi que cette fois malgré l'augmentation du rapport de complexation avec la concentration du complexant ce dernier reste faible en le comparant par le rapport obtenu pour une solution d'acide phosphorique de 0.36M ce qui va être bien expliqué dans l'étude de l'effet de l'acidité du milieu.

IV.2.4.2 Effet de la concentration initiale de l'acide phosphorique sur le rapport de complexation

L'influence de l'acidité sur le rapport de complexation est représentée par la figure IV.8.

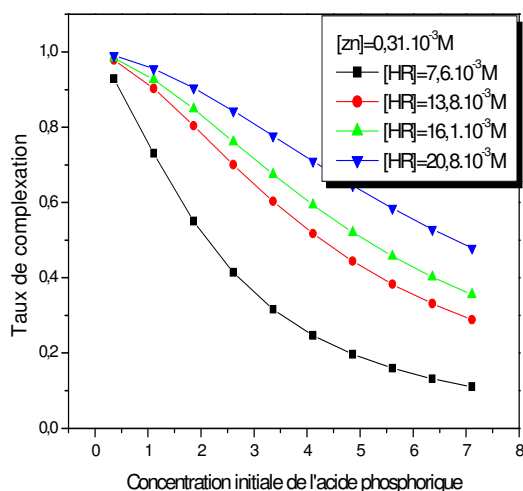


Figure IV.8 : Effet de la concentration initiale de l'acide phosphorique sur le rapport de complexation

D'après cette figure on distingue que les rapports de complexation diminue avec l'augmentation de la concentration de l'acide phosphorique. Donc on peut dire que l'effet de l'acidité sur la complexation est négatif.

IV.2.5 Application du modèle sur la purification de l'acide phosphorique contaminé par les ions du cuivre

L'étude expérimentale a été réalisée par A.Ocio et M.P Elizalde [8].

IV.2.5.1 Effet de la concentration du complexant sur le rapport de complexation

Les figures IV.9, représente l'effet de la concentration du complexant sur le rapport de complexation pour une concentration du contaminant de $0.8 \cdot 10^{-3} \text{M}$ et deux concentrations de l'acide phosphorique de 0.36M (Figure IV.9.a) et 7.3M (figure IV.9.b).

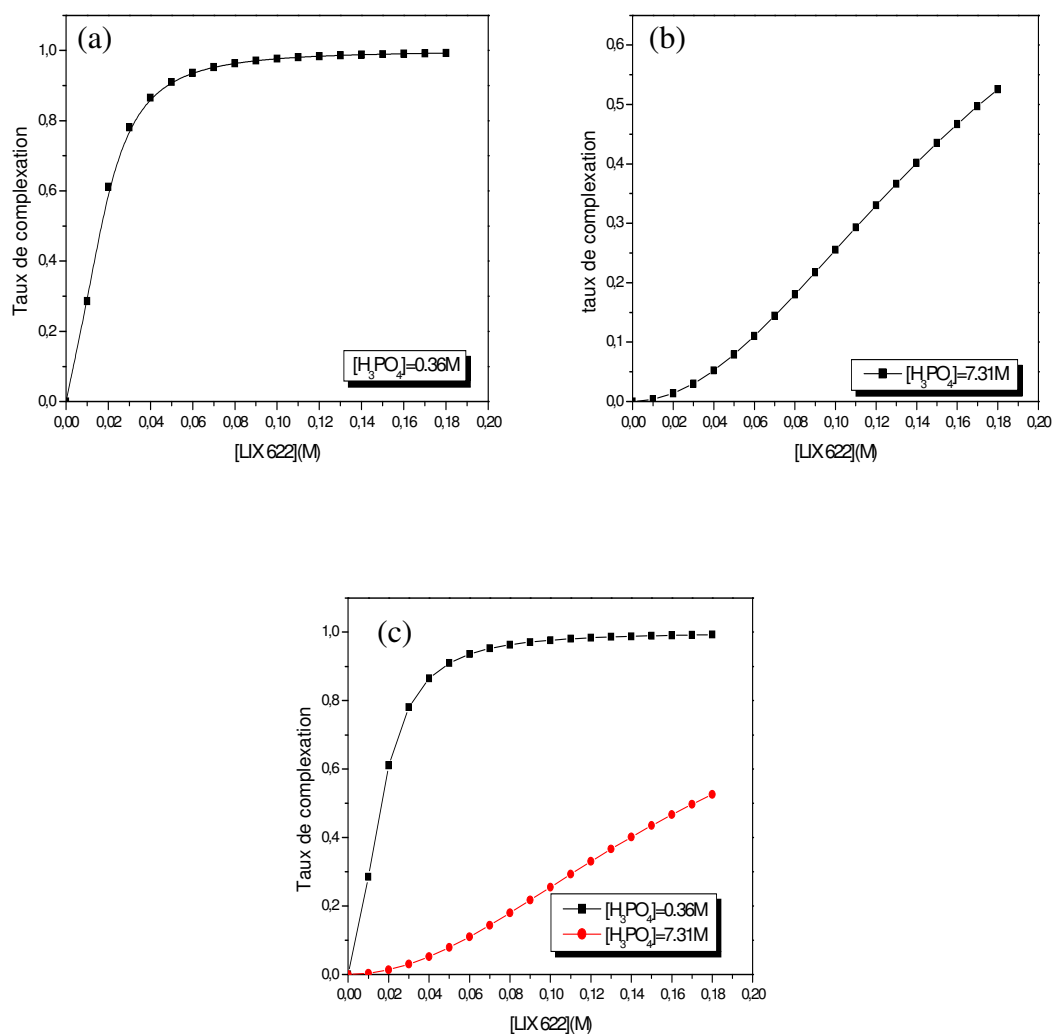


Figure IV.9 : Effet de la concentration du complexant sur le rapport de complexation pour $[\text{Cu}^{2+}] : 0.8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, et à $[\text{H}_3\text{PO}_4]=0.36 \text{ M}$; 7.31 M

Pour une concentration initiale du contaminant de $0.8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ la figure IV.9.a montre que l'augmentation de la concentration de LIX 622 engendre celle du rapport de complexation jusqu' à atteindre un palier qui signifie que la quantité de complexant nécessaire pour complexée presque 99% des cations initialement présent dans l'acide est obtenue (0.05M). Pour un acide phosphorique de 7.31 M la courbe est presque alignée et on ne peut pas déterminer la concentration optimale de LIX 622 pour avoir le palier.

IV.2.5.2 Effet de la concentration initiale de l'acide phosphorique sur le rapport de complexation

L'effet de la concentration initiale de l'acide phosphorique sur le rapport de complexation est porté sur la figure IV.10.

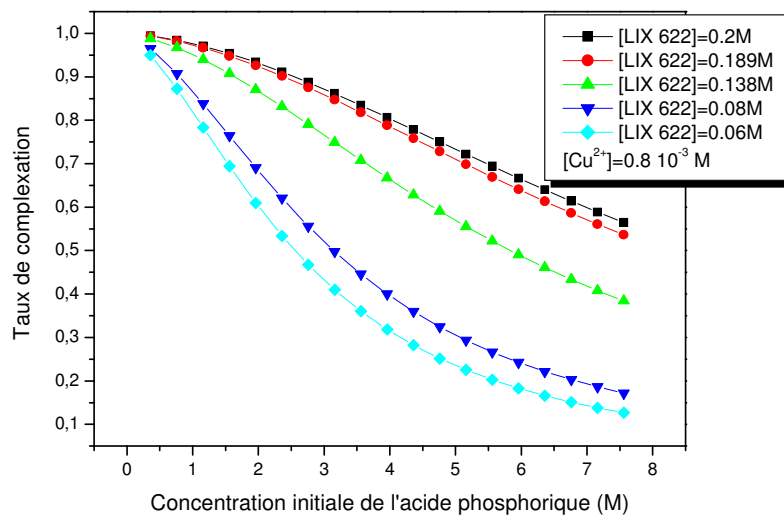


Figure IV.10 : Effet de la concentration initiale de l'acide phosphorique sur le rapport de complexation.

On remarque toujours comme pour les autres systèmes du magnésium, cadmium et du zinc un décroissement du rapport de complexation avec l'augmentation de l'acidité de l'acide phosphorique. Donc on peut conclure que l'acidité du milieu a un effet négatif sur le rapport de complexation.

IV.2.6 Application du modèle sur la purification de l'acide phosphorique contaminé par les ions du plomb

Les données nécessaires pour les calculs sont portées du travail réalisé par B.Menoyo [10].

IV.2.6.1 Effet de la concentration du complexant sur le rapport de complexation

La figure IV.11 montre que l'augmentation de la concentration du Cyanex 302 (agent complexant utilisé) engendre celle du rapport de complexation jusqu'à une valeur de 0.035 M où un palier correspondant à un pourcentage de 97 % de la complexation est atteint.

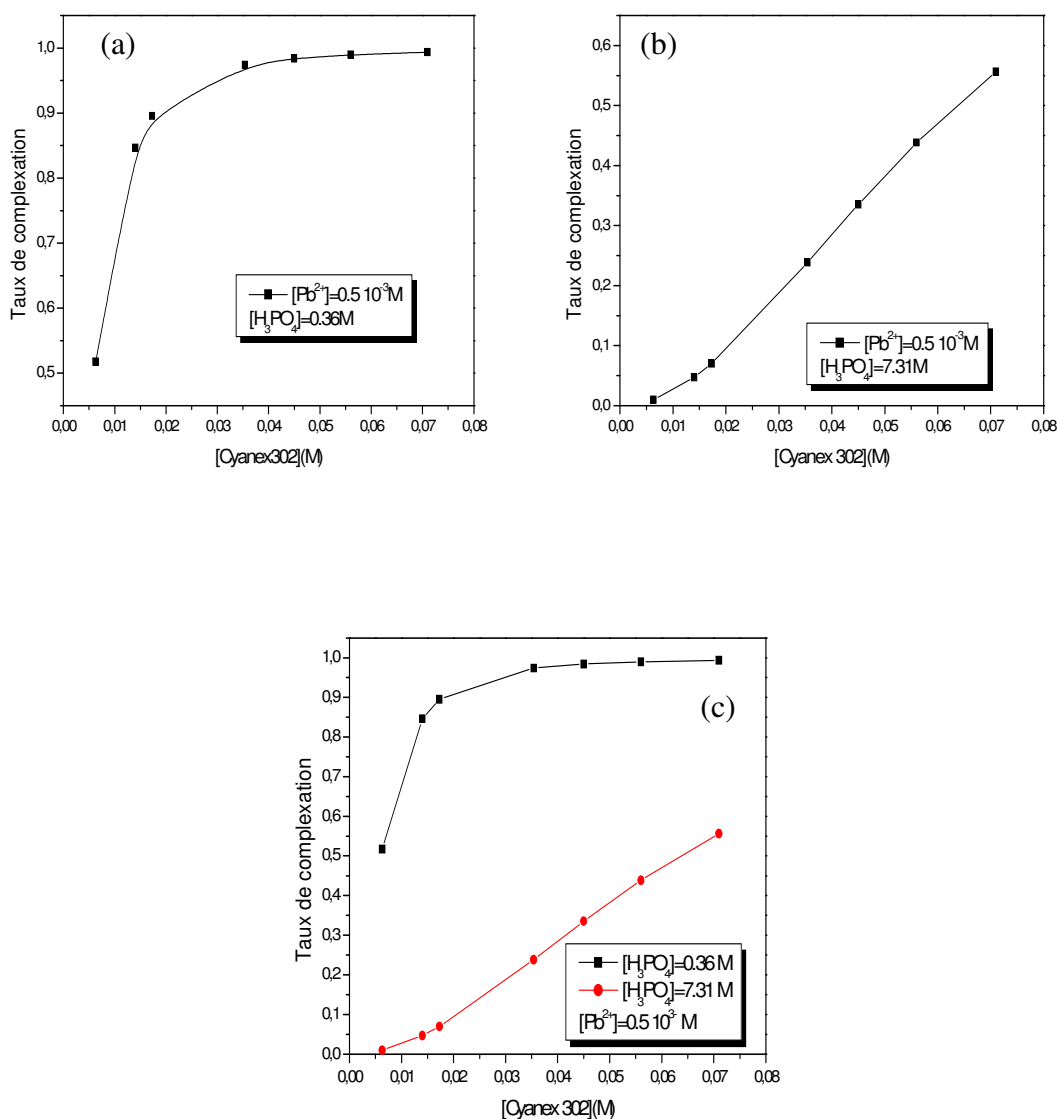


Figure IV.11 : Effet de la concentration du complexant sur le rapport de complexation pour $[Pb^{2+}] : 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ et à $[H_3PO_4]=0.36 \text{ M}$; 7.31M

Même allure noté pour les cas du zinc et cuivre avec une concentration de Cyanex 302 (nécessaire pour complexée 97% des cations initialement présents dans un acide phosphorique de 0.36 M) vaut 0.035M.

IV.2.6.2 Effet de la concentration initiale de l'acide phosphorique sur le rapport de complexation

L'effet de la concentration d'acide sur le rapport de complexation est représenté sur la figure IV.12.

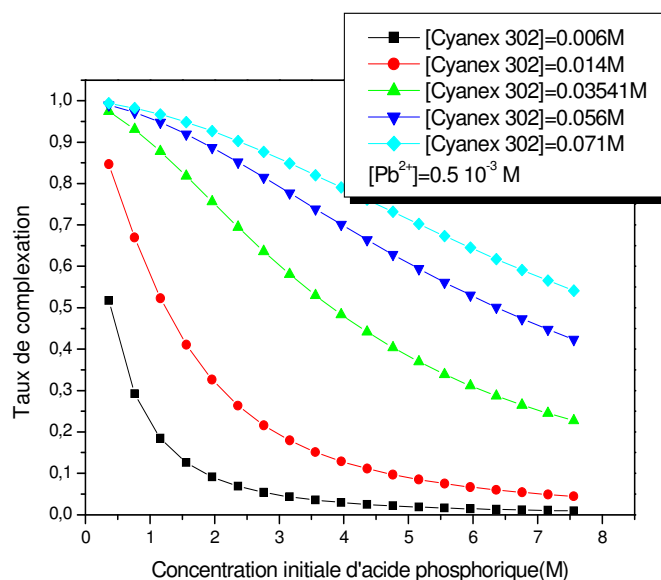


Figure IV.12 : Effet de la concentration initiale de l'acide phosphorique sur le rapport de complexation

La figure IV.12 montre bien que la variation de l'acide phosphorique influe négativement sur ce rapport. On constate que la formation du complexe diminue avec l'augmentation de l'acidité (dû à la présence des ions H^+).

IV.3 Processus d'extraction

En général la courbe de distribution donne la concentration du métal (soluté) dans la phase organique en fonction de celle du métal (soluté) dans la phase aqueuse.

Dans notre travail on a été amené à recalculer cette courbe en fonction des quantités totales des complexes formées, l'idée a été tirée de travail réalisé par A.Bendada et A.H.Meniai [48]. D'où le calcul de cette courbe est à partir des valeurs expérimentales utilisant le modèle développé dans la première partie.

Dans la section qui suit on va représenter les courbes de distribution pour tous les systèmes étudiés sous forme de fractions molaires de complexes formés entre la phase organique et la phase aqueuse.

IV.3.1 Extraction des ions du magnésium

Une comparaison entre les résultats expérimentaux et calculés pour le cas de la contamination par les cations métalliques Mg^{2+} est donnée par la figure IV.13.

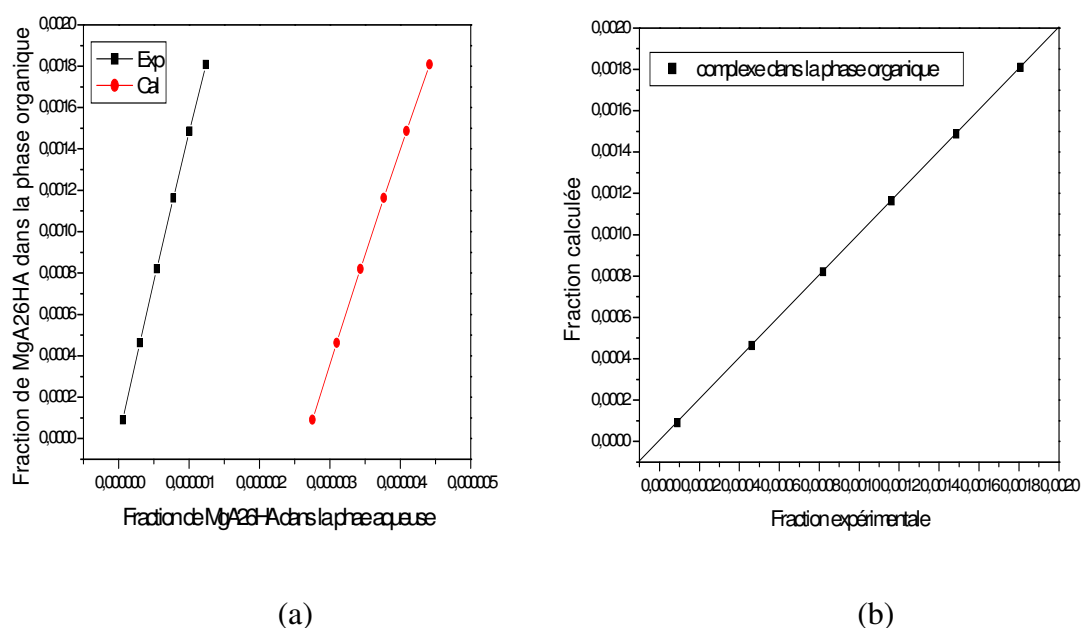


Figure IV.13: Comparaison entre les courbes de distributions expérimentale et théorique de distribution de MgA_26HA entre la phase aqueuse et la phase organique

La figure IV.13 représente la courbe de distribution du complexe formé MgA_26HA entre les deux phases aqueuse et organique obtenue numériquement comparée à celle obtenue expérimentalement par Y. Jing et L.Daijun [6]. Cette figure montre que les courbes

expérimentale et calculée ont la même allure alignée (fractions faibles en accord avec les systèmes dilués). On note aussi un écart assez important au niveau de la phase aqueuse.

IV.3.2 Extraction des ions du cadmium

La figure IV.14 représente une comparaison entre les courbes de distribution (du complexe formé pour le cas de contamination par les ions du cadmium) expérimentale et calculée.

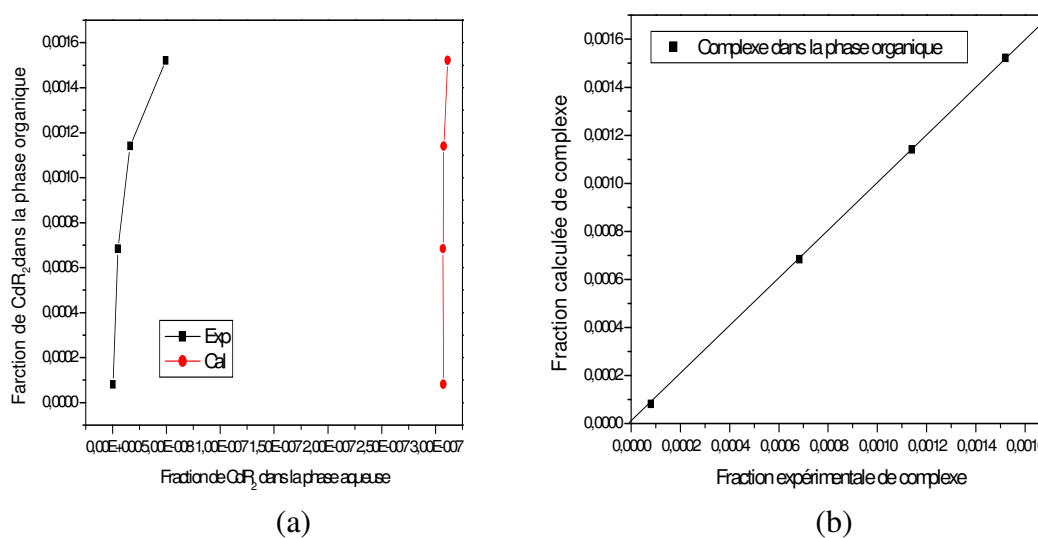


Figure IV.14: Comparaison entre les courbes de distributions expérimentale et théorique de distribution de CdR_2 entre la phase aqueuse et la phase organique

La figure ci-dessus montre toujours la même allure pour les courbes expérimentale et calculée mais un écart est noté dans la phase aqueuse tandis que dans la phase organique on note une bonne concordance ce qui est confirmé par la figure IV.14.b

IV.3.3 Extraction des ions du zinc

La figure IV.15 représente les courbes expérimentales et théoriques de distribution du complexe formé lors de la purification de l'acide phosphorique contaminé par les ions du zinc.

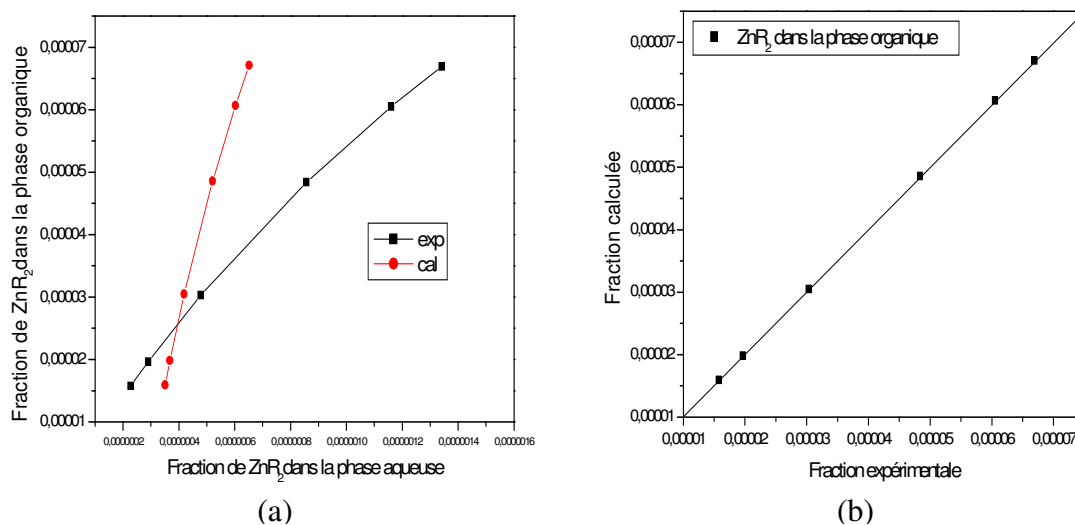


Figure IV.15 : Comparaison entre les courbes de distributions expérimentale et théorique de distribution du ZnR_2

On note toujours un écart entre les résultats expérimentale et calculée devient de plus en plus important.

IV.3.4 Extraction des ions du cuivre

La distribution du complexe CuR_2 entre la phase aqueuse et organique est représentée sur la figure IV.16 ci-dessous.

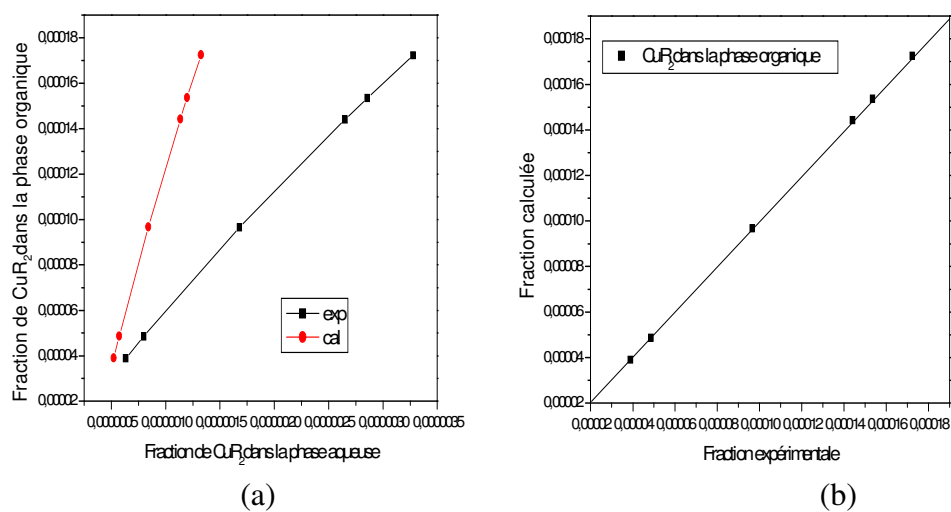


Figure IV.16 : Comparaison entre les courbes de distributions expérimentales et théorique de distribution du CuR_2

Même allure des courbes est observée et l'écart est toujours remarquable au fur et à mesure que les fractions dans les deux phases augmentent.

IV.3.5 Extraction des ions du plomb

La courbe de distribution du cas d'extraction du plomb est donnée par la figure IV.17

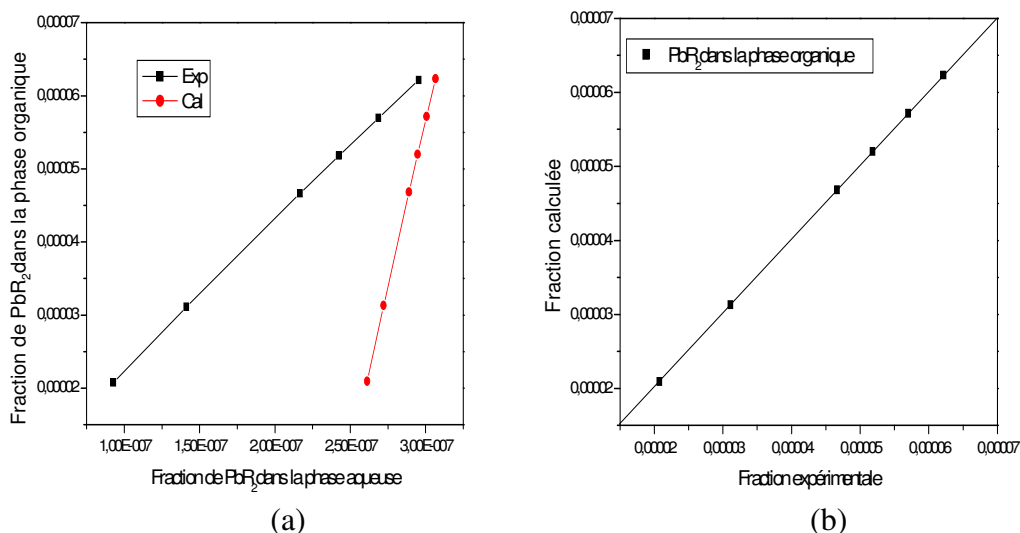


Figure IV.17 : Comparaison entre les courbes de distributions expérimentales et théoriques de distribution du PbR_2

De même que les autres cas cette fois-ci l'écart diminue avec l'augmentation des fractions du complexe entre les deux phases.

IV.4 Paramètres d'interactions

La minimisation de la fonction objective (déjà mentionnée dans le chapitre III) par la méthode de simplexe a permis l'obtention des paramètres d'interactions nécessaires au calcul des coefficients d'activité utilisant l'équation UNIQUAQ modifiée pour tous les systèmes étudiés est donnée par les tableaux (IV.1-IV.10).

IV.4.1 Premier système : H_3PO_4 - Mg^{2+} -DNNSATableau IV.1: Paramètres d'interaction de référence α_{ij}^* -cas du magnésium

	H_2O	kérosène	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	H^+
H_2O	0	12.998	123.240	46.517	9.196	60.482	219.096
Kérosène	98.140	0	33.860	14.930	65.739	106.587	27.877
H_3PO_4	108.582	61.501	0	204.097	132.355	-916.221	8.622
$H_2PO_4^-$	67.522	40.577	61.728	0	305.765	678.528	244.422
HPO_4^{2-}	22.275	29.334	648.156	-104.405	0	79.960	900.659
PO_4^{3-}	201.656	24.252	83.219	309.693	-204.716	0	2.363
H^+	12.200	41.097	19.221	4.741	648.309	363.995	0
OH^-	152.405	482.875	721.1075	780.999	3621.193	102398.1	35.352
$H_5P_2O_8^-$	787.583	62.193	357.478	642.629	991.953	579.436	95.206
$H_6P_2O_8$	16.764	40.088	-70.212	134.281	439.373	150.242	202.085
Mg^{2+}	224.598	9.995	445.598	14.370	57.925	279.213	649.080
HA	612.066	199.146	213.819	813.510	113.263	600.276	13.309
MgA_26HA	20.652	261.140	316.884	68.096	108.940	848.912	-710.233
SO_4^{2-}	591.940	142.960	703.657	426.592	44.948	517.107	305.418

	OH^-	$H_5P_2O_8^-$	$H_6P_2O_8$	Mg^{2+}	HA	MgA_26HA	SO_4^{2-}
H_2O	415.170	148.847	921.234	259.429	25.213	449.726	92.294
kérosène	4.339	695.302	40.035	204.122	1198.818	601.807	31.872
H_3PO_4	29.246	98.121	140.629	266.871	131.333	60.527	593.499
$H_2PO_4^-$	3.283	65.855	353.158	361.174	125.196	150.479	210.513
HPO_4^{2-}	703.578	150.878	110.440	334.33	732.920	-447.947	55.066
PO_4^{3-}	622.181	10.235	106.629	651.601	250.574	98.377	125.270
H^+	60.805	1.269	74.564	8.505	202.167	1307.955	593.478
OH^-	0	343.085	25.713	251.732	140.744	210.790	75.546
$H_5P_2O_8^-$	652.604	0	63.182	37.826	658.175	348.823	220.462
$H_6P_2O_8$	33.395	193.814	0	751.731	451.189	320.133	10.436
Mg^{2+}	225.402	613.311	1.309	0	215.489	410.863	315.676
HA	80.567	15.957	70.892	-250.777	0	346.099	140.251
MgA_26HA	50.277	81.944	611.937	703.335	224.791	0	623.234
SO_4^{2-}	28.575	11.406	2006.414	643.318	372.931	210.847	0

Tableau IV.2 : Les paramètres $\delta_{ij,m}$ cas du magnésium

H_2O						
	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	H^+	OH^-
H_3PO_4	0	521.773	210.599	10.688	528.267	48.112
$H_2PO_4^-$	158.147	0	166.173	244.595	409.869	125.1788
HPO_4^{2-}	162.351	50.348	0	2254.876	200.483	198.548
PO_4^{3-}	621.297	310.715	110.237	0	200.554	30.503
H^+	77.481	275.774	223.809	260.572	0	350.743
OH^-	230.491	60.527	60.188	127.186	57.730	0
$H_5P_2O_8^-$	902.964	40.523	240.772	551.312	12.192	812.748
$H_6P_2O_8$	254.530	36.290	86.111	462.665	44.790	241.425
Mg^{2+}	261.487	692.276	50.359	130.214	14.388	411.428
HA	926.949	201.778	180.547	4.271	79.437	150.387
MgA_26HA	305.887	10.095	21.081	250.777	2.727	100.664
SO_4^{2-}	210.790	41.423	51.368	3.059	237.336	1359.619

<i>H₂O</i>						
	<i>H₅P₂O₈⁻</i>	<i>H₆P₂O₈</i>	<i>Mg²⁺</i>	<i>HA</i>	<i>MgA₂6HA</i>	<i>SO₄²⁻</i>
<i>H₃PO₄</i>	408.953	210.579	223.806	631.339	250.681	150.584
<i>H₂PO₄⁻</i>	320.133	611.689	125.169	913.929	632.624	225.509
<i>HPO₄²⁻</i>	15.332	215.472	301.033	136.208	802.410	250.778
<i>PO₄³⁻</i>	250.778	30.446	641.264	40.256	783.407	783.409
<i>H⁺</i>	812.327	402.716	121.294	422.825	221.970	612.662
<i>OH⁻</i>	268.758	301.258	250.687	821.750	160.325	150.488
<i>H₅P₂O₈⁻</i>	0	912.531	27.248	264.699	307.971	317.475
<i>H₆P₂O₈</i>	244.595	0	149.345	49.022	60.675	130.184
<i>Mg²⁺</i>	250.777	70.215	0	194.535	210.579	10.101
<i>HA</i>	220.480	20.182	130.302	0	322.606	209.409
<i>MgA₂6HA</i>	310.868	160.366	651.357	130.285	0	561.562
<i>SO₄²⁻</i>	60.189	227.687	57.731	611.282	461.378	0

Kérosène						
	<i>H₃PO₄</i>	<i>H₂PO₄⁻</i>	<i>HPO₄²⁻</i>	<i>PO₄³⁻</i>	<i>H⁺</i>	<i>OH⁻</i>
<i>H₃PO₄</i>	0	210.709	150.479	10.095	504.185	251.077
<i>H₂PO₄⁻</i>	60.175	0	250.777	250.793	70.239	558.098
<i>HPO₄²⁻</i>	106.790	33.828	0	89.631	39.415	1893.997
<i>PO₄³⁻</i>	78.465	38.136	247.566	0	213.458	143.312
<i>H⁺</i>	1012.113	603.079	351.200	-20.681	0	210.946
<i>OH⁻</i>	31.066	47.101	53.111	66.139	612.957	0
<i>H₅P₂O₈⁻</i>	38.650	189.665	139.047	169.477	240.086	462.021
<i>H₆P₂O₈</i>	74.883	445.758	339.529	28.311	16.561	133.632
<i>Mg²⁺</i>	102.222	295.703	124.273	425.918	290.877	174.437
<i>HA</i>	280.662	126.431	48.263	175.443	412.906	19.215
<i>MgA₂6HA</i>	104.228	210.460	13.186	25.649	65.685	346.237
<i>SO₄²⁻</i>	159.793	37.082	108.723	19.741	44.618	40.921

Kérosène						
	$H_5P_2O_8^-$	$H_6P_2O_8$	Mg^{2+}	HA	MgA_26HA	SO_4^{2-}
H_3PO_4	13.056	857.712	46.195	44.187	24.656	70.212
$H_2PO_4^-$	989.356	100.097	576.136	245.416	239.418	2394.097
HPO_4^{2-}	380.067	691.187	361.267	458.809	18.867	104.869
PO_4^{3-}	15.207	132.308	236.526	805.754	125.232	1152.438
H^+	26.058	150.480	220.504	407.415	121.357	203.446
OH^-	507.631	212.590	27.987	94.201	10.441	150.366
$H_5P_2O_8^-$	0	410.924	205.015	10.058	561.188	350.868
$H_6P_2O_8$	19.215	0	312.666	336.726	19.040	17.198
Mg^{2+}	215.457	100.314	0	220.481	425.918	302.647
HA	709.573	313.009	11.023	0	14.191	122.262
MgA_26HA	205.269	21.051	105.941	60.502	0	-48.083
SO_4^{2-}	125.264	61.259	751.687	14.262	480.028	0

IV.4.2 Deuxième système H_3PO_4 - Cd^{2+} - $D_2EHDTPA$

Tableau IV.3: Paramètres d'interaction de référence cas du cadmium

	H_2O	Dodecane	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	H^+
H_2O	0	119.742	53.900	4.665	229.781	-1193.187	507.095
Dodecane	-280.168	0	149.256	25.212	1014.538	5168.145	131.620
H_3PO_4	-1017.539	4003.261	0	64.219	2998.179	1050.999	41.081
$H_2PO_4^-$	264.152	282.652	17.092	0	2254.559	389.237	7307.101
HPO_4^{2-}	930.175	409.005	-214.824	690.137	0	166.582	2191.536
PO_4^{3-}	73.890	992.685	320.104	54.681	474.043	0	204.185
H^+	203.771	400.197	303.451	244.670	781.981	624.832	0
OH^-	799.528	18.36	22.86	316.398	210.395	232.476	748.095
$H_5P_2O_8^-$	135.066	7826.831	-200.756	18.022	20.317	25.220	104.844
$H_6P_2O_8$	-556.642	2502.981	1325.279	575.155	909.207	237.533	245.275
Cd^{2+}	18.412	381.266	152.235	599.136	17.396	1253.574	80.627
HR	2503.043	404.025	1200.841	999.541	2603.494	123.168	2704.174
CdR_2	104.495	200.316	784.206	148.040	30.508	625.229	95.479
SO_4^{2-}	260.726	616.060	200.194	460.129	893.040	241.278	1078.155

	OH^-	$H_5P_2O_8^-$	$H_6P_2O_8$	Cd^{2+}	HR	CdR_2	SO_4^{2-}
H_2O	10.406	5568.628	319.369	52.879	30.857	175.618	81.440
Dodecane	1030.124	8093.161	92.633	29.870	88.593	56.651	44.997
H_3PO_4	910.975	708.050	92.762	40.539	799.648	941.420	902.893
$H_2PO_4^-$	104.004	44.947	67.508	746.814	32.103	2141.243	240.474
HPO_4^{2-}	175.433	146.493	212.172	337.974	125.409	83.339	300.203
PO_4^{3-}	660.034	1374.120	589.652	949.691	794.807	50.259	731.298
H^+	751.237	344.710	326.970	144.310	729.614	701.791	440.829
OH^-	0	203.944	368.493	200.950	25.747	259.958	124.318
$H_5P_2O_8^-$	1045.314	0	107.271	1002.693	1252.232	989.975	12.196
$H_6P_2O_8$	239.614	29.940	0	460.994	134.930	2188.784	197.44
Cd^{2+}	1166.388	1301.876	17.109	0	200.402	22.955	805.077
HR	50.062	11.446	2168.397	202.237	0	985.307	1255.294
CdR_2	1202.071	1168.589	1568.468	234.020	689.189	0	5244.494
SO_4^{2-}	150.310	254.089	802.851	104.862	250.739	1025.496	0

Tableau IV.4 : Les paramètres $\delta_{ij,m}$ cas du cadmium

H_2O						
	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	H^+	OH^-
H_3PO_4	0	112.058	632.015	254.410	5017.869	31.467
$H_2PO_4^-$	570.737	0	1005.352	679.834	101.431	818.413
HPO_4^{2-}	692.812	113.994	0	76.617	10.154	1210.446
PO_4^{3-}	354.253	315.733	823.379	0	383.460	45.250
H^+	352.861	1241.197	944.800	966.815	0	692.812
OH^-	305.872	1977.622	4.373	882.960	744.628	0
$H_5P_2O_8^-$	2815.870	230.939	458.724	1977.622	5433.28	59.322
$H_6P_2O_8$	423.556	491.245	614.141	70.911	267.294	100.438
Cd^{2+}	531.687	269.055	2029.490	64.798	59.287	1093.609
HR	260.228	64.745	396.940	37.844	166.407	249.154
CdR_2	369.379	49.519	602.462	53.727	103.463	87.884
SO_4^{2-}	917.282	49.31	19.322	16.532	511.278	372.437

H_2O						
	$H_5P_2O_8^-$	$H_6P_2O_8$	Cd^{2+}	HR	CdR_2	SO_4^{2-}
H_3PO_4	248.189	5013.828	1391.698	305.976	-499.469	753.738
$H_2PO_4^-$	911.154	300.643	623.940	5726.420	352.384	179.185
HPO_4^{2-}	769.091	13.747	1207.958	1513.849	-618.300	59.546
PO_4^{3-}	252.756	-142.396	23.335	358.884	252.931	522.989
H^+	792.418	766.326	848.454	1206.656	427.452	45.250
OH^-	2819.900	966.910	309.387	12.497	708.868	855.698
$H_5P_2O_8^-$	0	626.948	-141.846	106.184	793.583	96.203
$H_6P_2O_8$	153.459	0	759.605	229.189	257.192	251.704
Cd^{2+}	257.728	918.029	0	914.016	529.359	626.681
HR	29.626	251.209	37.505	0	102.061	252.674
CdR_2	251.954	365.399	368.606	64.250	0	531.688
SO_4^{2-}	-309.207	43.325	20.799	165.028	61.215	0

Dodecane						
	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	H^+	OH^-
H_3PO_4	0	52.039	612.959	25.095	41.506	108.902
$H_2PO_4^-$	1051.915	0	2697.966	2567.746	2021.792	857.397
HPO_4^{2-}	152.883	959.977	0	850.767	1241.197	1089.260
PO_4^{3-}	1206.656	692.812	943.402	0	848.455	792.149
H^+	12.498	744.629	882.496	966.911	0	309.387
OH^-	352.861	1241.197	944.780	966.816	692.812	0
$H_5P_2O_8^-$	305.872	1977.622	4.374	882.496	744.629	2819.900
$H_6P_2O_8$	61.215	52.039	612.959	25.095	41.506	108.902
Cd^{2+}	103.893	1051.915	1484.135	593.766	989.401	802.286
HR	201.112	792.558	1030.367	756.105	848.865	931.405
CdR_2	159.009	524.854	1182.783	902.753	2374.874	103.893
SO_4^{2-}	242.485	8574.397	954.921	756.593	489.417	152.883

Dodécane						
	$H_5P_2O_8^-$	$H_6P_2O_8$	Cd^{2+}	HR	CdR_2	SO_4^{2-}
H_3PO_4	150.643	448.674	71.558	36.970	26.964	103.893
$H_2PO_4^-$	954.921	756.593	489.417	266.295	489.417	266.295
HPO_4^{2-}	242.485	857.397	954.921	756.593	766.327	5183.587
PO_4^{3-}	45.250	427.453	1977.622	305.872	2819.900	4.374
H^+	2815.870	708.869	855.698	882.496	230.939	522.989
OH^-	792.148	766.327	848.454	1206.656	427.453	45.250
$H_5P_2O_8^-$	0	966.911	-309.207	43.325	20.799	165.029
$H_6P_2O_8$	150.643	0	448.674	71.558	36.970	26.963
Cd^{2+}	50.602	726.227	0	2513.884	3414.403	6027.119
HR	4.698	734.218	70.765	0	45.060	804.472
CdR_2	1051.915	2697.969	2567.746	2021.792	0	1089.60
SO_4^{2-}	959.976	850.767	1241.198	2697.969	2567.746	0

IV.4.3 Troisième système: $H_3PO_4-Zn^{2+}$ - Cyanex 301

Tableau IV.5: Paramètres d'interaction de référence cas du zinc

	H_2O	Toluène	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	H^+
H_2O	0	-279.169	10.313	243.837	834.329	221.268	507.108
Toluène	5.364	0	249.477	151.326	95.693	144.281	135.651
H_3PO_4	70.852	151.731	0	120.451	7.964	48.849	52.067
$H_2PO_4^-$	822.537	907.363	-160.958	0	619.422	392.401	960.128
HPO_4^{2-}	719.045	900.466	39.087	574.701	0	581.351	736.150
PO_4^{3-}	808.651	49.908	5983.973	1251.386	1250.448	0	215.882
H^+	1198.626	1189.039	997.223	2597.497	122.887	132.179	0
OH^-	5151.948	6229.604	937.721	3538.609	1494.269	195.088	312.773
$H_5P_2O_8^-$	2499.92	15.014	-661.428	299.947	52.651	45.603	1176.428
$H_6P_2O_8$	20.114	1083.702	24.126	853.122	950.144	752.835	487.002
Zn^{2+}	174.365	58.475	501.686	305.190	92.796	80.502	250.224
HR	214.791	167.165	10.339	17.113	48.032	22.965	25.253
ZnR_2	125.234	2503.988	-130.424	41.902	209.247	98.211	40.766
SO_4^{2-}	52.438	460.503	24.942	150.206	101.099	802.329	250.629

	OH^-	$H_5P_2O_8^-$	$H_6P_2O_8$	Zn^{2+}	HR	ZnR_2	SO_4^{2-}
H_2O	701.241	502.284	31.379	52.880	1.351	-22.151	789.476
Toluène	10.406	62.812	124.976	312.379	17.074	263.774	10.996
H_3PO_4	2.527	139.217	571.887	647.438	864.942	424.635	84.427
$H_2PO_4^-$	789.045	364.100	415.087	441.046	8357.938	468.943	614.793
HPO_4^{2-}	-695.068	720.745	589.314	52.788	70.701	477.162	99.821
PO_4^{3-}	1163.518	199.719	17.068	147.605	22.905	623.415	249.715
H^+	249.781	133.225	983.921	-244.795	745.223	68.850	716.618
OH^-	0	113.294	761.897	25.738	1198.904	2300.141	13.238
$H_5P_2O_8^-$	897.328	0	2362.265	103.345	1046.403	2683.924	255.486
$H_6P_2O_8$	264.989	152.138	0	100.784	25.007	601.195	801.062
Zn^{2+}	1249.520	1399.778	50.048	0	6000.567	125.531	125.387
HR	1249.520	202.032	201.297	200.021	0	204.415	123.195
ZnR_2	80.676	31.064	1560.429	689.261	63.287	0	65.729
SO_4^{2-}	133.253	856.249	465.919	1057.632	-265.427	31.258	0

Tableau IV.6 : Les paramètres $\delta_{ij,m}$ cas du zinc

H_2O						
	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	H^+	OH^-
H_3PO_4	0	7844.711	1563.272	125.175	985.501	-49.941
$H_2PO_4^-$	427.075	0	806.131	8213.151	-915.836	113.659
HPO_4^{2-}	100.509	8.234	0	120.477	110.572	10.051
PO_4^{3-}	45.248	59.319	-141.841	0	793.557	123.684
H^+	250.018	603.225	25.504	150.827	0	12.142
OH^-	133.190	971.659	281.161	309.377	2816.569	0
$H_5P_2O_8^-$	70.359	-559.048	2017.712	60.278	251.208	52.937
$H_6P_2O_8$	2374.796	108.889	105.188	26.978	242.477	857.412
Zn^{2+}	256.766	2021.724	1089.224	914.073	529.154	64.387
HR	250.018	603.225	251.341	150.827	165.78	160.436
ZnR_2	4.007	15.008	6.017	70.127	28.015	9.018
SO_4^{2-}	914.726	529.543	64.431	37.504	367.453	44.291

H_2O						
	$H_5P_2O_8^-$	$H_6P_2O_8$	Zn^{2+}	HR	ZnR_2	SO_4^{2-}
H_3PO_4	5015.236	248.505	1390.690	570.083	678.364	817.479
$H_2PO_4^-$	624.716	395.732	49.273	603.225	251.341	50.642
HPO_4^{2-}	20.351	352.849	944.850	692.789	766.301	120.554
PO_4^{3-}	2513.855	823.698	918.601	-162.343	624.715	395.732
H^+	255.326	-878.837	30.031	311.701	10.056	100.634
OH^-	1511.673	708.845	756.568	882.467	197.756	25.122
$H_5P_2O_8^-$	0	45.852	11.827	902.724	100.269	577.109
$H_6P_2O_8$	954.889	0	2815.780	498.401	26.628	152.877
Zn^{2+}	37.475	367.192	0	44.262	623.715	395.732
HR	-348.162	59.492	101.165	0	20.034	3.005
ZnR_2	162.443	251.294	100.493	60.261	0	251.294
SO_4^{2-}	49.253	250.018	603.226	251.367	70.406	0

Toluène						
	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	H^+	OH^-
H_3PO_4	0	-559.427	991.13	100.332	577.535	245.989
$H_2PO_4^-$	189.838	0	311.656	91.273	23.709	461.236
HPO_4^{2-}	14.077	5.282	0	506.249	1203.616	12.059
PO_4^{3-}	944.851	-246.331	74.986	0	69.276	766.301
H^+	314.608	113.954	766.307	25.887	0	1205.750
OH^-	52.938	45.850	118.275	148.125	-792.403	0
$H_5P_2O_8^-$	37.122	411.905	941.342	29.652	13.701	50.528
$H_6P_2O_8$	251.282	577.321	24.588	239.882	239.901	106.994
Zn^{2+}	147.908	12.066	95.527	14.077	45.248	251.35
HR	30.168	103.889	105.188	269.788	256.766	202.174
ZnR_2	489.402	266.286	15.287	959.945	8507.477	12.421
SO_4^{2-}	8.009	19.012	162.318	11.483	32.943	-922.849

Toluène						
	$H_5P_2O_8^-$	$H_6P_2O_8$	Zn^{2+}	HR	ZnR_2	SO_4^{2-}
H_3PO_4	239.973	239.996	107.042	34.577	190.287	1947.969
$H_2PO_4^-$	219.813	107.764	580.893	239.126	47.264	23.127
HPO_4^{2-}	1003.782	2614.461	123.684	133.038	2513.801	113.944
PO_4^{3-}	518.343	626.747	94.337	355.972	15.032	196.240
H^+	23.139	133.066	94.337	15.098	-665.087	30.592
OH^-	159.948	32.703	251.139	4580.571	79.264	153.426
$H_5P_2O_8^-$	0	32.775	15.739	744.197	1056.954	20.216
$H_6P_2O_8$	103.795	0	1241.296	32.177	36.201	100.551
Zn^{2+}	74.407	15.083	0	100.549	20.112	45.248
HR	1089.224	242.477	857.412	0	59.448	756.567
ZnR_2	3.003	24.504	51.005	16.007	0	71.824
SO_4^{2-}	8.685	68.085	40.864	423.537	26.864	0

IV.4.4 Quatrième système: H_3PO_4 - Cu^{2+} - LIX 622

Tableau IV.7: Paramètres d'interaction de référence cas du cuivre

	H_2O	Toluène	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	H^+
H_2O	0	418.023	-652.300	1001.566	31.356	-201.254	4996.056
Toluène	-481.377	0	1518.100	249.648	998.333	519.619	12.417
H_3PO_4	5399.500	424.806	0	623.080	303.994	105.533	4.347
$H_2PO_4^-$	599.183	27.989	1055.014	0	-264.771	3184.418	78.254
HPO_4^{2-}	928.301	409.968	-215.321	601.894	0	1165.212	200.004
PO_4^{3-}	339.714	59.968	199.66	786.711	102.065	0	750.775
H^+	842.912	924.911	4.665	729.168	70.281	44.754	0
OH^-	2497.664	268.267	1198.278	624.171	2597.985	124.243	1322.043
$H_5P_2O_8^-$	997.832	107.208	100.051	1199.582	989.377	12.189	-556.315
$H_6P_2O_8$	239.469	29.923	460.716	134.350	2187.455	1978.556	18.401
Cu^{2+}	1165.616	1301.088	17.099	200.283	22.915	804.599	2501.520
HR	50.032	11.439	2167.052	202.114	984.709	1254.528	104.432
CuR_2	1201.330	1167.859	1567.500	233.876	688.769	5241.256	260.567
SO_4^{2-}	615.634	200.071	459.844	892.497	241.129	1077.479	150.217

	OH^-	$H_5P_2O_8^-$	$H_6P_2O_8$	Cu^{2+}	HR	CuR_2	SO_4^{2-}
H_2O	907.774	304.897	619.787	751.088	350.067	1074.626	8.957
Toluène	1233.256	850.269	960.709	-229.483	787.096	455.845	843.157
H_3PO_4	95.618	740.132	961.082	40.659	83.354	93.943	898.468
$H_2PO_4^-$	10.459	450.277	646.569	69.977	591.083	249.971	241.052
HPO_4^{2-}	17.092	147.808	22.336	39.181	1024.242	582.713	199.823
PO_4^{3-}	782.966	902.782	332.704	549.068	484.919	104.701	960.812
H^+	1476.436	590.965	98.431	79.817	50.344	722.525	25.011
OH^-	0	157.942	521.346	17.072	2005.259	22.909	787.518
$H_5P_2O_8^-$	7067.144	0	-200.633	147.708	20.305	623.854	104.783
$H_6P_2O_8$	2501.489	1324.496	0	574.811	908.656	237.391	245.132
Cu^{2+}	381.029	152.145	5995.534	0	17.385	1252.825	80.579
HR	403.784	1201.802	998.938	26.018	0	123.092	2702.493
CuR_2	200.191	783.721	147.949	30.489	624.843	0	95.420
SO_4^{2-}	25.393	802.352	104.799	250.583	1024.873	111.988	0

Tableau IV.8 : Les paramètres $\delta_{ij,m}$ cas du cuivre

H_2O						
	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	H^+	OH^-
H_3PO_4	0	631.622	254.255	5014.792	31.448	248.038
$H_2PO_4^-$	1004.735	0	679.416	101.369	817.910	639.268
HPO_4^{2-}	113.922	76.568	0	10.148	1209.662	768.603
PO_4^{3-}	315.532	823.302	383.213	0	45.221	252.596
H^+	1240.405	944.180	966.203	692.32	0	791.638
OH^-	4.371	881.927	744.159	2818.073	966.691	0
$H_5P_2O_8^-$	881.927	458.429	1976.344	5429.832	59.284	626.548
$H_6P_2O_8$	490.935	613.752	70.865	267.125	100.374	153.362
Cu^{2+}	268.879	2028.181	64.756	59.249	1092.916	257.561
HR	64.704	396.683	37.918	166.301	248.997	29.608
CuR_2	49.489	602.072	53.692	103.397	87.828	251.793
SO_4^{2-}	49.700	19.309	16.522	510.955	372.203	-309.001

<i>H₂O</i>						
	<i>H₅P₂O₈⁻</i>	<i>H₆P₂O₈</i>	<i>Cu²⁺</i>	<i>HR</i>	<i>CuR₂</i>	<i>SO₄²⁻</i>
<i>H₃PO₄</i>	5010.678	1390.848	305.785	-499.164	753.270	570.378
<i>H₂PO₄⁻</i>	429.125	623.544	5722.777	352.161	197.062	692.372
<i>HPO₄²⁻</i>	13.738	1207.196	1512.887	-617.907	59.508	354.028
<i>PO₄³⁻</i>	-142.304	23.321	358.656	252.769	522.659	352.637
<i>H⁺</i>	847.915	1205.885	427.181	45.221	305.691	1976.344
<i>OH⁻</i>	309.187	12.489	708.418	855.153	2814.068	230.789
<i>H₅P₂O₈⁻</i>	0	-141.757	106.116	793.072	96.142	423.286
<i>H₆P₂O₈</i>	759.111	0	229.043	257.025	251.541	531.354
<i>Cu²⁺</i>	917.436	913.439	0	529.021	626.288	260.062
<i>HR</i>	251.050	37.485	101.996	0	252.511	369.145
<i>CuR₂</i>	365.468	368.372	64.209	531.345	0	917.347
<i>SO₄²⁻</i>	43.297	20.786	164.922	61.175	52.006	0

Toluène						
	<i>H₃PO₄</i>	<i>H₂PO₄⁻</i>	<i>HPO₄²⁻</i>	<i>PO₄³⁻</i>	<i>H⁺</i>	<i>OH⁻</i>
<i>H₃PO₄</i>	0	612.565	25.079	41.480	108.833	150.546
<i>H₂PO₄⁻</i>	2696.263	0	2566.126	2020.483	8568.978	954.318
<i>HPO₄²⁻</i>	959.357	8502.259	0	1240.405	1088.576	242.329
<i>PO₄³⁻</i>	692.372	942.802	847.915	0	791.638	45.221
<i>H⁺</i>	744.159	881.926	966.292	309.187	0	2814.068
<i>OH⁻</i>	1240.405	944.418	966.204	692.372	791.638	0
<i>H₅P₂O₈⁻</i>	1976.344	4.371	881.326	744.159	2818.073	966.292
<i>H₆P₂O₈</i>	52.006	612.565	25.079	41.480	108.833	150.546
<i>Cu²⁺</i>	1051.250	1483.187	593.383	988.762	801.772	50.570
<i>HR</i>	791.859	1029.715	755.621	848.317	930.802	4.695
<i>CuR₂</i>	524.513	1182.034	902.171	2373.340	103.827	1051.250
<i>SO₄²⁻</i>	8568.878	954.318	765.101	498.1075	152.785	959.326

Toluène						
	$H_5P_2O_8^-$	$H_6P_2O_8$	Cu^{2+}	HR	CuR_2	SO_4^{2-}
H_3PO_4	488.385	71.513	36.946	26.946	103.827	1051.250
$H_2PO_4^-$	756.101	489.108	266.126	489.107	266.126	152.784
HPO_4^{2-}	8567.978	954.318	756.101	765.833	5180.230	1205.885
PO_4^{3-}	427.182	1976.344	305.629	2818.073	4.376	12.489
H^+	708.418	855.153	881.926	270.789	522.659	352.637
OH^-	765.833	847.916	1205.885	427.182	45.221	805.679
$H_5P_2O_8^-$	0	-309.009	43.297	20.786	164.922	61.175
$H_6P_2O_8$	448.385	0	71.513	36.946	26.946	103.827
Cu^{2+}	725.755	2512.281	0	3412.250	6023.266	200.982
HR	733.749	70.719	45.031	0	803.961	158.908
CuR_2	2696.264	2566.126	2020.483	1088.576	0	242.329
SO_4^{2-}	8502.256	1240.405	2696.264	2566.126	2020.483	0

IV.4.5 Cinquième système: H_3PO_4 - Pb^{2+} - Cyanex 302

Tableau IV.9: Paramètres d'interaction de référence cas du plomb

	H_2O	Toluène	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	H^+
H_2O	0	2.044	12.693	6.588	90.952	60.534	2.9*36
Toluène	91.123	20.3830	12.785	-906.902	10.623	62.580	33.632
H_3PO_4	106.097	907.128	0	398.875	5.409	-808.849	4.117
$H_2PO_4^-$	362.127	201.933	121.459	0	303.678	840.417	752.487
HPO_4^{2-}	610.429	109.904	311.724	151.063	0	101.109	16.750
PO_4^{3-}	9.987	445.252	14.359	57.882	279.001	0	648.609
H^+	311.804	151.101	101.137	47.982	426.255	819.577	0
OH^-	122.511	221.241	15.044	259.914	10.957	95.221	415.185
$H_5P_2O_8^-$	18.112	226.064	403.064	26.531	96.327	-42.343	112.286
$H_6P_2O_8$	21.015	501.798	220.474	310.112	66.549	931.029	26.914
Pb^{2+}	112.305	124.967	60.660	1.266	74.389	8.485	201.702
HR	210.332	75.382	651.172	36.045	37.745	15.051	260.034
PbR_2	22.351	-451.936	200.086	18.120	215.065	410.072	80.413
SO_4^{2-}	81.794	610.825	702.088	224.388	622.138	28.525	11.386

	OH^-	$H_5P_2O_8^-$	$H_6P_2O_8$	Pb^{2+}	HR	PbR_2	SO_4^{2-}
H_2O	9.823	32.889	23.915	50.836	102.684	202.914	101.683
Toluène	61.645	26.410	25.371	-291.972	519.711	297.286	652.609
H_3PO_4	64.478	986.647	86.563	444.014	66.258	4436.405	500.675
$H_2PO_4^-$	950.285	618.315	50.793	625.942	-98.421	503.217	1015.189
HPO_4^{2-}	40.053	-70.153	134.169	439.016	150.119	201.925	224.426
PO_4^{3-}	611.615	199.006	-98.447	503.349	1015.454	610.587	109.932
H^+	406.711	197.949	861.920	11.137	648.253	871.103	254.004
OH^-	0	320.341	907.603	369.105	22.341	-451.764	199.997
$H_5P_2O_8^-$	907.701	0	143.578	149.970	249.916	132.281	25.032
$H_6P_2O_8$	14.937	223.103	0	40.206	26.536	96.344	-42.350
Pb^{2+}	1304.963	592.112	342.309	0	25.656	251.175	140.436
HR	10.962	95.265	415.374	320.486	0	908.013	369.272
PbR_2	15.927	70.755	-250.313	345.456	139.989	0	50.185
SO_4^{2-}	2002.974	642.218	372.300	210.491	520.899	204.165	0

Tableau IV.10 : Les paramètres $\delta_{ij,m}$ cas du plomb

H_2O						
	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	H^+	OH^-
H_3PO_4	0	1199.050	601.947	31.878	29.252	98.142
$H_2PO_4^-$	65.874	0	353.252	361.271	125.231	79.662
HPO_4^{2-}	351.406	230.767	0	60.602	60.259	172.342
PO_4^{3-}	813.728	254.836	36.335	0	13.023	623.852
H^+	122.261	15.082	928.080	202.027	0	180.764
OH^-	251.083	2.731	100.871	211.049	41.473	0
$H_5P_2O_8^-$	224.087	632.083	250.990	150.765	320.525	612.419
$H_6P_2O_8$	989.399	86.804	445.242	66.441	4449.563	502.040
Pb^{2+}	121.440	423.332	222.234	613.419	269.076	301.625
HR	27.281	265.021	308.352	317.866	244.893	149.526
PbR_2	194.773	210.839	10.112	220.742	20.205	130.459
SO_4^{2-}	130.443	562.252	60.259	227.967	57.799	612.015

H_2O						
	$H_5P_2O_8^-$	$H_6P_2O_8$	Pb^{2+}	HR	PbR_2	SO_4^{2-}
H_3PO_4	140.661	266.929	131.363	60.542	593.658	3.284
$H_2PO_4^-$	200.797	30.541	77.575	279.103	224.086	260.883
HPO_4^{2-}	57.799	904.081	40.572	241.067	551.952	12.279
PO_4^{3-}	130.732	73.545	264.608	122.519	35.299	90.401
H^+	4.276	79.531	150.571	306.259	10.107	21.107
OH^-	51.431	3.062	237.621	1361.261	409.456	210.839
$H_5P_2O_8^-$	0	125.343	915.015	-811.136	4.128	64.658
$H_6P_2O_8$	363.112	0	40.305	784.329	813.292	403.204
Pb^{2+}	250.986	822.757	0	160.522	150.665	913.651
HR	49.082	60.746	130.337	0	251.080	70.300
PbR_2	322.998	209.664	311.239	160.563	0	652.171
SO_4^{2-}	461.946	210.962	150.658	10.107	504.793	0

Toluène						
	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	H^+	OH^-
H_3PO_4	0	251.378	13.072	858.742	46.251	44.241
$H_2PO_4^-$	558.767	0	990.540	100.217	576.831	245.713
HPO_4^{2-}	189.299	380.528	0	692.018	361.700	459.353
PO_4^{3-}	143.482	15.225	132.465	0	236.806	806.716
H^+	211.207	26.089	150.665	220.766	0	407.900
OH^-	613.682	508.252	212.844	28.021	94.312	0
$H_5P_2O_8^-$	240.375	462.584	411.423	205.267	10.071	561.877
$H_6P_2O_8$	16.581	133.791	19.238	313.052	337.134	19.063
Pb^{2+}	291.222	174.650	215.721	100.437	220.742	426.433
HR	413.412	19.238	710.438	313.386	11.036	14.208
PbR_2	65.763	346.665	205.523	21.076	106.067	602.441
SO_4^{2-}	40.665	10.921	205.544	502.056	81.505	102.425

Toluène						
	$H_5P_2O_8^-$	$H_6P_2O_8$	Pb^{2+}	HR	PbR_2	SO_4^{2-}
H_3PO_4	24.687	70.295	60.249	251.082	251.098	70.326
$H_2PO_4^-$	239.702	239.948	106.920	33.869	89.471	39.463
HPO_4^{2-}	18.889	104.995	78.559	38.182	247.867	213.712
PO_4^{3-}	125.385	115.865	101.350	603.822	351.617	-20.706
H^+	121.501	203.694	31.104	47.157	53.174	66.220
OH^-	10.453	150.552	38.697	189.899	139.217	169.685
$H_5P_2O_8^-$	0	351.285	74.975	446.255	339.940	28.345
$H_6P_2O_8$	17.218	0	102.347	296.057	124.420	426.433
Pb^{2+}	303.020	280.993	0	126.585	48.321	175.657
HR	122.411	104.354	210.712	0	13.202	25.680
PbR_2	68.172	39.790	371.674	138.900	0	119.931
SO_4^{2-}	410.502	17.345	218.446	22.250	18.528	0

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Le minerai phosphaté est la principale source de l'acide phosphorique. Deux voies de transformation de la matière première en acide phosphorique sont en exploitation. La voie sèche produit un acide pur moyennant une très grande consommation d'énergie. L'acide de voie humide est produit par des procédés mettant en jeu une réaction entre la roche phosphatée et un acide minéral. Cette voie étant plus économique et est largement pratiquée partout dans le monde. La présence d'impuretés dans la matière première conduit à un acide relativement chargé en diverses espèces chimiques minérales et organiques. Ces impuretés nuisent à la qualité de l'acide phosphorique pour son utilisation dans l'industrie agroalimentaire et dans la production des engrais et des détergents. L'acide phosphorique doit donc subir des traitements pour l'élimination ou la réduction de la teneur de ces impuretés. Plusieurs méthodes de purification peuvent être utilisées tels que la précipitation, l'adsorption, l'échange d'ion et l'extraction liquide-liquide.

La purification de l'acide phosphorique par extraction liquide-liquide a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche, mais la grande majorité de ces travaux sont surtout de nature expérimentale d'où l'intérêt de l'élaboration des modèles de simulation du processus.

La présente étude a porté sur la modélisation de la purification de l'acide phosphorique par extraction liquide-liquide. L'objectif fixé à travers cela est la détermination des paramètres d'interaction des espèces présentes lors de la purification de l'acide en déterminant ainsi les fractions molaires de chaque constituant dans chaque phase. Le modèle développé dans le cadre de notre étude repose sur la combinaison de deux sortes d'équilibres l'équilibre chimique et l'équilibre physique dû au transfert de matière.

Le modèle développé a été testé par différents systèmes : Mg^{+} -DNNSA-Kérosène, Cd^{2+} -D₂EHDTPA-Dodécane, Cu^{2+} -LIX 622-Toluène, Zn^{2+} -Cyanex 301-Toluène et Pb^{2+} -Cyanex 301-Toluène dont les données expérimentaux nécessaires pour les calculs sont tirées de la littérature [6-10].

D'après cette étude on a pu déterminer les concentrations des différentes espèces présentes dans la solution de l'acide phosphorique par modélisation des équilibres chimiques.

Ce modèle a permis aussi de faire une étude paramétrique en testant l'effet de certains paramètres tels que l'effet de la concentration initiale du complexant et la concentration initiale de l'acide phosphorique sur le rendement d'extraction. La comparaison entre les résultats expérimentaux et calculés pour les systèmes étudiés a confirmé une bonne concordance.

Le modèle élaboré pour le calcul de l'équilibre de phase a permis de déterminer les courbes de distribution des complexes formés entre les deux phases organique et aqueuse, où la comparaison entre ces résultats (calculés) et expérimentaux a montré un écart assez important pour les fractions de complexant expérimentales et calculées dans la phase aqueuse par contre dans la phase organique on a noté une bonne concordance. Les paramètres d'interaction entre les différentes espèces présentes dans la solution de l'acide phosphorique ont été aussi calculés par ce modèle.

En conclusion cette étude permet de considérer ces modèles comme étant très encourageants. Et peuvent commodément ajustés à d'autres systèmes comparables.

RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] W. Mecibah, R. Delimi, M. Gabli, Elimination du plomb de l'acide phosphorique par électrodialyse, *Communication Science & Technologie* N° 8, université d'Oran, Janvier 2010.
- [2] B. Servane, Acide phosphorique, Guide d'intervention chimique, Septembre 2008.
- [3] Notes de cours Geo103A, Les grands types de roches et leurs modes de formation, Université du Maine (Le Mans – Laval)
- [4] C. Charlier, La chimie industrielle minérale, Chimie industrielle, Troisième partie.
- [5] N. Sefiani, Etude de la spéciation de certaines impuretés métalliques en milieu acide phosphorique (dilué, concentré : cas de V(V), U(VI), Fe(III), et Al(III)), Thèse de Doctorat d'Etat Sciences physique, Faculté des Sciences Aïn Chock, Université Hassan II, Juillet 2007.
- [6] Y. Jing, L. Daijun, Extraction of magnesium from phosphoric acid using dinonylnaphthalene sulfonic acid, *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 88 pp. 712–717, 2010.
- [7] M. Touati, M. Benna-Zayani, N. Kbir-Arighuib, M. Trabelsi-Ayadi, A. Buch, J.L. Grossiord, D. Pareau, M. Stambouli, Extraction of cadmium (II) from phosphoric acid media using the di(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid (D₂EHDTPA): Feasibility of a continuous extraction-stripping process, *Hydrometallurgy*, Vol. 95, pp. 135–140, 2009.
- [8] A. Ocio, M. P. Elizalde, Copper (II) Extraction from Phosphoric Acid Media by 5-Dodecylsalicylaldoxime (LIX 622), *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 24 (2006) 861-875
- [9] A. Ocio, M. P. Elizalde, Zinc (II) extraction from phosphoric acid media by bis (2,4,4-trimethyl) dithiophosphinic acid (CYANEX 301), *Solvent Extraction and Ion Exchange*, Vol. 21, N° 2, pp. 259-271, 2003.
- [10] B. Menoyo, M. P. Elizalde, A. Almela, Extraction of lead by CYNEX 302 from phosphoric acid media, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, Vol. 19, N°4, pp 677-698, 2001.
- [11] J.J. Mcketta, *Encyclopedia of chemical processing and Design*, Volume 35, by Marcel Dekker, New York and Basel, Edition, 1990.

- [12] M.Orenga, Procédé industriels et fiche produit, Acide phosphorique, procédé par voie humide, Technique de l'ingénieur, J 6020, 1985.
- [13] M. ORENGA, Acide phosphorique, procédé par voie humide, Techniques de l'Ingénieur, J6020-J343, 2012.
- [14] N.bonnard, D.jargot, N.Nikolova-pavageau, S.Miraval, O.Schneider, Note établie par les services techniques et médicaux de L'INRS (Institut National de Recherche et Sécurité), 2011.
- [15] Microfiche établie à partir de l'unité documentaire, Purification de l'acide phosphorique de voie humide, Maroc, Janvier 1995.
- [16] J. Poey, C. Philibert, Toxicité des métaux, dossier scientifique, Revue Franoaise des Laboratoires, N ° 323, PP 35-43, Toulouse, Mai/Juin 2000.
- [17] J. Emsley. Les éléments chimiques. Polytechnica. France, Avril 1993.
- [18] A. Viala. Éléments de toxicologie. Technique & Documentation, France, 1998.
- [19] S.Bernier, M.H.Aubert, M.Boisset, A.Brendel, B.Diers, A.M.Freyria, S.Munch, E.Vaganay, 100 Nouvelles fiches sécurité des produits chimiques au laboratoire, DUNOD Paris 2004.
- [20] Rapport relatif au Plomb et Cadmium, Rapport établi avec la contribution du Centre Anti Poison et l'Institut National d'Hygiène (Ministère de la Santé), Royaume Du Maroc Ministère de l'Aménagement du Territoire, de l'Eau et de l'Environnement, 2005.
- [21] N.Bonnard, M.Falcy, D.Jargot, A.Laudet-Hesbent, S.Miraval, S.Perrot, J.C. Protois. Service Technique et Médicaux de l'INRS.2003.
- [22] <http://www.lenntech.fr/periodique/elements/mg.htm>
- [23] Guide pratique, Le saturnisme intoxication par le plomb, ARS (Agence Régionale de Santé du Centre), 2010.
- [24] L .Jimmy, G.Humphrey, E. Keller, Procédés de séparation, techniques, sélection, dimensionnement, Paris, 2001.
- [25] E.Koller, Aide-mémoire : Génie chimique, 3^e édition, 2001, Paris.
- [26] T.V.Arden, F. Dardel, Technique de l'ingénieur, Opérations chimiques unitaires, échange d'ions, J 2 860, 1986.

- [27] <http://docinsa.insa-lyon.fr/these/1999/laforest/annexes.pdf>
- [28] Memento, Techniques de l'eau, Tome 1, dégrèvement, édition du cinquantenaire, 9^{ème} ED, France, 1986.
- [29] <http://www.neutralac.com/fr/eaux-usees-precipitation.html>.
- [30] G.Cote, Technique de l'ingénieur, Extraction liquide-liquide, Présentation générale, J 2760, 1998.
- [31] J.M.Coulson; J.F.Richardson, Chemical Engineering, Vol.2, 3rd Edition, Paris, 1977.
- [32] R.W.Cusack, D.J.Glatz, Apply liquid-liquid extraction to today's Problems.Chem Eng, July, 94-103, 1996.
- [33] J.Inczedy, Factors important in the selection and description of liquid-liquid Extraction procedures used in inorganic analytical chemistry, Pure & Appl. Chem, Vol.66, N°12, pp. 2501-2512, 1994.
- [34] Y.Marcus, L.Asher, H. Barak, Extraction of phosphoric acid with long chain tertiary amines-II, J and Chem, Vol.40, pp.325-329, 1978.
- [35] B.Nikolova, N.Jordanov, Determination of copper, cadmium, lead and bismuth in phosphoric acid solutions by atomic-absorption spectrometry after extraction with diethylammonium diethyldithiocarbamate and butyl acetate, Talanta, Vol. 29, pp. 861-866, 1982.
- [36] S.Stenstrom, G.aly, Extraction of cadmium from phosphoric acid solutions with amines. Part I, extractant selection, stripping, scrubbing and effects of other components, Hydrometallurgy, Vol.14, pp. 231-255, 1985.
- [37] S.Stenstrom, G.aly, Extraction of cadmium from phosphoric acid solutions with amines. Part II, Diluents selection, Flowsheet configuration, pilot plant operation, Hydrometallurgy, Vol.14, pp. 257-276, 1985.
- [38] S.Stenstrom, S.Wingefors, G.Aly, Solvent extraction of phosphoric acid with long chain tertiary amines, Solvent Extraction and Ion Exchange, Vol. 4 N°5, pp.883-905, 1986.
- [39] S.Stenstrom, Extraction of cadmium from phosphoric acid solutions with amines. Part III, A thermodynamic extraction model, Hydrometallurgy, Vol.18, pp. 1-20, 1987.

- [40] S.Stenstrom, Extraction of cadmium from phosphoric acid solutions with amines, Part IV, Phosphoric and nitric acid mixtures, Hydrometallurgy, Vol.22, pp. 159-169, 1989.
- [41] A.Silem, A.Boualia, A. Mellah, The effect of raw and sulfonated kerosene-type diluents on the solvent extraction of uranium and co-extractable impurities from solutions, part II industrial phosphoric acid, Elsevier, hydrometallurgy 24, PP 11-17, 1990.
- [42] M. Feki, M.Chaabouni, H.F. Ayedi, Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction liquid-liquid equilibrium at 25 and 40°C of the system Water-Phosphoric acid-Methylisobutylketone, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 72, pp.939-944, 1994.
- [43] A.Mellah, D.Bauer, The extraction of titanium, chromium and cadmium from phosphoric acid solutions by p(1,1,3,3- tetramethyl butyl) phenyl phosphoric acid in kerosene diluent, Hydrometallurgy, Vol. 37, pp. 117-121, 1995.
- [44] M.El Khaiary, Extraction of Al (III) from phosphoric acid by HDDNSA, Separation and Purification Technology, Vol. 12, pp. 13-16, 1997.
- [45] M.El Khaiary, Extraction of Fe (III) from phosphoric acid by HDDNSA, Chemical Engineering and Technology, Vol. 20 N°5, pp. 338-341, 1997.
- [46] M.Bendjaballah, Amélioration de l'attaque sulfurique sur le minerai de phosphate de djbel- ONK (tebessa) et purification de l'acide phosphorique de ASMIDAL (Annaba), Mémoire de Magister, 1997.
- [47] J.Skrovarov, L.Ruzin, A.Lomonosov, G.Tselitshev, Solvent extraction for cleaning phosphoric acid in fertilizer production, Journal of Radio analytical and Nuclear Chemistry, Vol. 229, pp. 111-116, 1998.
- [48] A.Almela, M.P.Elizalde, Correlation of the extraction constants of the system Cd (II)-H₃PO₄/ Cyanex 302-Kerosene at different ionic strengths, Fluide Phase Equilibria Vol.153, pp.243-249, 1998.
- [49] A.Bendada , A.H.Menai et L.M.Bencheik, Modeling of phosphoric acid purification by liquide- liquide extraction, Chem Engeneering Tecknology, Vol. 24, pp. 1273- 1280, 2001.
- [50] K.Takeshita, K.Watanabe, Y.Nakano, M. Watanabe, Solvent extraction separation of Cd(II) and Zn(II) with the organophosphorus extractant D₂EHPA and the aqueous nitrogen-donor ligand TPEN, Hydrometallurgy, Vol. 70, pp. 63-71, 2003.

- [51] S.Khorfan, Removal of cadmium from phosphoric acid by liquid-liquid extraction with TOPO/ Kerosene solvent, *Afinidad LX*, Vol. 503, pp. 116-121, 2003.
- [52] H.Singh, S.L.Mishra, M.Anitha, A.B.Giriyalker, R.Vijayalakshmi, M.K.Kotekar, Uranium extraction from partially neutralized and diluted phosphoric acid using a synergistic organophosphorous solvent mixture, *Hydrometallurgy*, Vol. 70, pp. 197-203, 2003.
- [53] H.Singh, S.L.Mishra, R.Vijayalakshmi, Uranium recovery from phosphoric acid by solvent extraction using a synergistic mixture of di-nonyl phenyl phosphoric acid and tri-n-butyl phosphate, *Hydrometallurgy*, Vol. 73, pp. 63-70, 2004.
- [54] L.Deqian, Z.Yong, M.Shulan, separation of thorium (IV) and extracting rare earths from sulfuric and phosphoric acid solutions by solvent extraction method, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 374, pp. 431-433.
- [55] K.Nazari, M.G.Maragheh, A.J.Rad, Studies on extraction of uranium from phosphoric acid using PN-1200 extractant, *Hydrometallurgy*, Vol.71, pp.371-377, 2004.
- [56] K.Nazari, A.Ghadiri, H.Babaie, Elimination of cadmium from wet process phosphoric acid with Alamine 336, *Minerals Engineering*, Vol.18, pp. 1233-1238, 2005.
- [57] A.Hannachi, R.Labidi, C.Chtara, A.Ouederni, A.Ratel, Purification de l'acide phosphorique industriel par extraction avec le Tri-butyl phosphate, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, SFGP, Numéro 92, B11, Paris, 2005.
- [58] A.Mellah, D.Benachour, The solvent extraction of zinc and cadmium from phosphoric acid solution by di-2-ethyl hexyl phosphoric acid in kerosene diluents, *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 45, pp. 684-690, 2006.
- [59] A.Mellah, D.Benachour, Solvent extraction of heavy metals contained in phosphoric acid solutions by 7-(4-ethyl-1-methyloctyl)-8-hydroxyquinoline in kerosene diluents, *Hydrometallurgy*, Vol.81, pp.100-103, 2006.
- [60] A.Hannachi, D.Habaili, C.Chtara, A. Ratel, Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with TBP and MIBK mixtures, *separation and Purification Technology*, Vol. 55, pp.212-216, 2007.
- [61] A.Mellah, D.Benachour, The solvent extraction of zinc, cadmium and chromium from phosphoric acid solution by tri-n-butyl phosphate in kerosene diluents, *Separation and Purification Technology*, Vol. 56, pp. 220-224, 2007.

- [62] R. Boussen, Valorisation de l'acide phosphorique par précipitation du cadmium et pertraction de l'uranium, Thèse de Doctorat d'Etat, Université Mohammed V – AGDAL Faculté des sciences, Rabat, 2007.
- [63] M. P. Elizalde, E. Garcia Pavon, A. Almela, B. Menoyo, Vanadium Extraction from Phosphoric Acid Solutions by LIX 860-I. Application to Industrial Phosphoric Acid, Solvent Extraction and Ion Exchange, 26 (2008) 180-191.
- [64] A.Ocio, M.P.Elizalde, Correlation of the extraction constant values of Cu(II) by 5-dodecylsalicylaldoxime from phosphoric acid media, Fluid Phase Equilibria, Vol. 284, pp.144-149, 2009.
- [65] M.I.Amin, M.M.Ali, H.M.Youssef, M.A.Aki, Recovery of high grade phosphoric acid from wet process acid by solvent extraction with aliphatic alcohols, Hydrometallurgy, Vol.105, pp.115-119, 2010.
- [66] S.Radhika, B.N.Kumar, M.L.Kantam, B.R.Reddy, Liquid-liquid extraction and separation possibilities of heavy and light rare-earths from phosphoric acid solutions with acidic organophosphorus reagents, Separation and Purification Technology, Vol. 75, pp.295-302, 2010.
- [67] J.A.Devore, A simple numerical method for solving complex equilibria, J. Chem Educ, 65, pp 868-870, 1988.
- [68] K.L.Elmore, J.D.Hatfield, R.L.Dunn, A.D.Jones, Dissociation of phosphoric acid solution at 25°C, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 69, N°10, pp. 3520-3525, 1965.
- [69] ProPhy Plus, Logiciel de calcul de propriétés thermodynamiques, de transfert et d'équilibres entre phases.
- [70] N.Boukhalifa, A.H.Meniai, A.Eugenia A. Macedo, Modélisation des solutions aqueuse d'électrolyses du type 3-1. Courrier du Savoir-N°07, pp51-54,2006.
- [71] J.Prausnitz, N.Ruduediger, Lichtenthaler, Edmundo, G.Azevedo, Molecular thermodynamic of fluid phase equilibria, 2nd edition, Prentice-hall, 1986
- [72] Stanley M.Walas, Phase equilibria in chemical engineering .Butterworth, 1985.
- [73] Stanley I. Sandler, Chemical and Engineering Thermodynamics, 2nd edition, New York, 1989.

[74] B.Sander, A.Fredenslund, P.Rasmussen, Calculation of vapor-liquid equilibria in mixed solvent/salt system using an extended UNIQUAC equation, Chemical Engineering Science, Vol.41, N°5, pp1171-1183, 1986.

[75] J.P.Wauquier, Procédé de separation, Edition TECNIP, Paris, 1998.

[76] B.Sander, A.Fredenslund, P.Rasmussen, Calculation of vapor-liquid equilibria in nitric acid-water-nitrate salt systems using an extended UNIQUAC equation, Chemical Engineering Science, Vol.41, No.5, pp1185-1195, 1986.

[77] C.Mathieu, P.Elodie, Stage M1, Optimisation numérique sur le logiciel R, 2007-2008

[78] M.Feirberg, La validation des méthodes d'analyse, une approche chimio métriques de l'assurance qualité au laboratoire, Edition Masson, Paris, 1996.

ANNEXES

ANNEXE 1



Fiche technique de santé et de sécurité

ACIDE PHOSPHORIQUE 75 %, 80 % et 85 %

Date de préparation : 08/13/04

Date de péremption : 00/00/00

1. DESCRIPTION DU PRODUIT ET DE LA SOCIÉTÉ

Innophos
PO Box 8000
259 Prospect Plains Road
Cranbury NJ 08512-8000

Téléphones d'urgence :

EN CAS D'URGENCE CONCERNANT UN DÉVERSEMENT ACCIDENTEL, UNE FUITE, UN INCENDIE, UNE EXPOSITION OU UN CONTACT ACCIDENTEL, ADRESSEZ-VOUS À : CHEMTREC (800-424-9300 pour les appels nationaux aux États-Unis ou 703-527-3887 pour les appels internationaux en PCV) ou INNOPHOS ECT (Emergency Communication Team) au 615-386-7816.

Informations produit :

(609) 495-2495

Nom chimique / synonyme :

ACIDE ORTHOPHOSPHORIQUE; ACIDE PHOSPHORIQUE BLANC

Formule moléculaire :

H₃PO₄

2. COMPOSITION / INFORMATIONS SUR LES INGRÉDIENTS

Composant	N° CAS	N° EINECS	Pourcentage
ACIDE PHOSPHORIQUE	7664-38-2	231-633-2	75 - 85
EAU	7732-18-5	231-791-2	RESTE

3. IDENTIFICATION DES DANGERS

SYMBOLE DE L'ÉTIQUETTE ET CLASSIFICATION CEE



R 34 : Provoque des brûlures.

A. APERÇU D'URGENCE :

Apparence et odeur :

Liquide incolore, inodore.

Avertissement :

DANGER ! PROVOQUE DES BRÛLURES.

B. EFFETS POTENTIELS SUR LA SANTÉ :

Yeux :

Corrosif. Peut provoquer la destruction des tissus, des lésions permanentes sur la cornée et rendre aveugle.

Peau :

Provoque des irritations et des brûlures.

Inhalation :

Les brouillards peuvent provoquer l'irritation des poumons, une insuffisance respiratoire, la présence de liquides dans les poumons.

Ingestion :

Peut provoquer des nausées, des vomissements, des diarrhées, des brûlures sur la bouche et l'œsophage, des douleurs abdominales, des douleurs de poitrine, une insuffisance respiratoire, des crises, la mort.

Effets chroniques :

Ce produit ne contient aucun ingrédient désigné par l'IARC, le NTP, l'ACGIH ou l'OSHA comme substance cancérigène probable ou supposée pour l'homme.

4. PREMIERS SOINS

PREMIERS SOINS EN CAS D'ACCIDENT :

Contact avec les yeux :

Maintenir les paupières ouvertes et rincer à grande eau (jet modéré et constant) pendant au moins 15 minutes. Consulter immédiatement un médecin, de préférence un ophtalmologue. Si aucun médecin n'est disponible dans l'immédiat, il est nécessaire de poursuivre l'irrigation de l'œil pendant 15 minutes supplémentaires. S'il faut emmener le patient chez un médecin et qu'il est nécessaire de lui mettre un bandage sur les yeux, utiliser une compresse stérile sèche et couvrir les deux yeux.

Contact avec la peau :

En cas de contact avec la peau, essuyer immédiatement l'excès de produit à l'aide d'un linge sec, puis laver avec de l'eau et du savon en abondance pendant au moins 15 minutes. Consulter un médecin. Retirer les vêtements et chaussures contaminés. Laver les vêtements et chaussures contaminés avant de les réutiliser ou les jeter s'il n'est pas possible de les laver en profondeur.

Inhalation :

Éloigner la victime de la source d'exposition immédiate et s'assurer qu'elle respire. Si elle a du mal à respirer, lui administrer de l'oxygène, dans la mesure du possible. Si la victime ne respire pas, procéder à la réanimation cardiaque. Consulter un médecin immédiatement.

Ingestion :

Si la victime est consciente et alerte, lui faire boire 2 à 3 verres d'eau, et ne pas provoquer le vomissement. Consulter un médecin immédiatement. Ne pas laisser la victime sans surveillance. Pour empêcher toute aspiration du produit ingurgité, allonger la victime en position latérale avec la tête en bas. Des vomissements peuvent se produire de façon spontanée. En cas de vomissement, si la victime est consciente, lui redonner de l'eau pour diluer le produit chimique.

ÉTATS DE SANTÉ SUSCEPTIBLES D'AGGRAVATION SUITE À L'EXPOSITION AU PRODUIT :

L'inhalation du produit peut aggraver des problèmes respiratoires chroniques pré-existants, tels que l'asthme, l'emphysème ou la bronchite. Le contact avec la peau peut aggraver une maladie de la peau pré-existante.

REMARQUES DESTINÉES AU MÉDECIN :

Le traitement devra être basé sur les signes et symptômes de douleur observés chez le patient. Il faudra envisager la possibilité d'une surexposition à des matériaux autres que ce produit.

Ce produit est un acide. Sa principale toxicité est due aux effets irritants qu'il produit sur les muqueuses.

INHALATION : en cas de toux ou d'insuffisance respiratoire, évaluer les possibilités de bronchite ou de pneumonie. Il est possible de procéder à une radiographie du thorax et à une analyse des gaz du sang artériel afin de déterminer la présence d'œdème pulmonaire. Dans les cas graves, l'utilisation d'oxygène humidifié et de ventilation assistée incluant la pression expiratoire positive (PEEP en anglais) peut s'avérer nécessaire. Les stéroïdes parentéraux peuvent être utiles pour limiter l'avancée des lésions pulmonaires.

PEAU : laver soigneusement au savon et à l'eau la zone exposée. Les brûlures chimiques produites par des acides forts sont généralement traitées comme des brûlures thermiques.

YEUX : irriguer les yeux pendant 15 minutes avec une solution saline stérile. Si l'irritation, la douleur, le gonflement, la photophobie ou le larmoiement persiste, il est préférable de consulter un ophtalmologue.

INGESTION : cela n'a pas déjà été fait lors des premiers soins, irriguer la bouche avec de grandes quantités d'eau et diluer l'acide en faisant boire à la victime 115 à 225 ml d'eau ou de lait. NE PAS provoquer le vomissement. Le lavage d'estomac est sujet à controverse. L'avantage de l'évacuation de l'acide doit être soupesé par rapport au risque de perforation ou de saignement. Au cas où une grande quantité d'acide (> 1 ml/kg de poids corporel) a été ingérée récemment, un lavage d'estomac prudent est généralement conseillé si le patient est alerte et que le risque de convulsions est faible. Il est souhaitable de consulter un gastro-entérologue et / ou un généraliste. Des complications graves, notamment la perforation ou la sténose de l'œsophage, pourraient se présenter et demander l'intervention de spécialistes. Il est possible qu'un œdème du larynx se développe, auquel cas une intubation ou une trachéotomie s'avèrerait

nécessaire.

5. MESURES DE LUTTE ANTI-INCENDIE

INFORMATIONS SUR LES RISQUES D'INCENDIE :

Point d'éclair :

Sans objet.

Moyens d'extinction :

Non combustible. Utiliser la méthode d'extinction convenant aux incendies environnants.

Procédures spéciales de lutte anti-incendie :

Les intervenants doivent porter un appareil respiratoire autonome homologué NIOSH / MSHA et une tenue de protection intégrale. Maintenir tout public à l'écart, isoler la zone dangereuse et bloquer le passage. Évacuer toute personne se trouvant dans la direction du vent de l'incendie. Dresser une digue sur la zone pour empêcher tout écoulement et contamination des sources d'eau. Déployer la lance à incendie plus tard. Les personnes susceptibles d'avoir été exposées aux fumées contaminées doivent être examinées immédiatement par un médecin qui recherchera tout symptôme d'empoisonnement. Les symptômes ne doivent pas être confondus avec ceux d'épuisement dû à la chaleur ou d'inhalation de fume.

Dangers d'incendie ou d'explosion exceptionnels :

Non combustible.

Produits de décomposition dangereux (en cas d'incendie) :

Oxydes de phosphore.

6. MESURES À PRENDRE EN CAS DE DISPERSION ACCIDENTELLE

Procédures d'évacuation et sécurité :

Porter un équipement de protection adapté à la situation. Voir les informations relatives à la Protection individuelle dans la section 8.

Confinement du déversement :

Endiguer ou contenir l'eau de dilution ou l'eau de la lance à incendie pour l'éliminer par la suite. Suivre la procédure de nettoyage et d'élimination décrite ci-dessous.

Nettoyage et élimination du produit déversé :

Procéder avec précaution lors de la neutralisation car un dégagement de chaleur considérable peut se produire. Neutraliser soigneusement le déversement avec de la soude. Éliminez toute trace de produit en lavant la zone avec de l'eau.

Rapport relatif à l'environnement et à la réglementation :

L'eau de dilution ou l'eau de la lance à incendie peuvent provoquer une pollution. Les déversements importants doivent être traités conformément à un plan préétabli. Pour obtenir de l'aide dans le développement d'un plan, contactez le service technique au numéro de téléphone

indiqué dans la section 1, Informations produit.

7. MANIPULATION ET STOCKAGE

Températures de stockage minimum / maximum :

Non disponible.

Manipulation :

Éviter tout contact avec la peau et les yeux. Ne pas respirer les vapeurs et brouillards. Ne pas ingérer. Ce produit réagit violemment avec les bases en dégageant de la chaleur et en provoquant des éclaboussures.

Stockage :

Stocker dans un endroit frais, sec et bien ventilé.

8. CONTRÔLES DE L'EXPOSITION / PROTECTION INDIVIDUELLE

Remarques d'introduction :

Ces recommandations fournissent des directives générales pour la manipulation de ce produit. Étant donné la diversité des milieux de travail et des pratiques de manipulation, il est nécessaire de développer des procédures de sécurité pour chaque application visée. Lors du développement de procédures de manipulation en toute sécurité, ne pas négliger la nécessité de nettoyer l'équipement et les systèmes de tuyauterie pour l'entretien et les réparations. Les déchets résultant de ces procédures doivent être manipulés conformément à la section 13, Consignes d'élimination.

En général, les fabricants d'équipements peuvent vous aider dans la sélection, l'utilisation et l'entretien des équipements de protection pour professionnels.

Directives relatives à l'exposition :

Les limites d'exposition représentent les concentrations réglementaires ou recommandées de la zone de respiration individuelle des employés, mesurées grâce à des méthodes d'échantillonnage et d'analyse validées, qui satisfont aux conditions requises par la réglementation. Les limites suivantes s'appliquent à ce produit, où, si indiqué, S=Skin (peau) et C=ceiling limit (limite plafond) :

ACIDE PHOSPHORIQUE

	Remarques	TWA	STEL
ACGIH		1 mg/cu m	3 mg/cu m
OSHA		1 mg/cu m	3 mg/cu m

Sécurité intégrée :

Lorsque la sécurité intégrée est indiquée par les conditions d'utilisation ou s'il existe une possibilité d'exposition excessive, les techniques habituelles de contrôle d'exposition suivantes peuvent être utilisées pour réduire de manière efficace l'exposition des employés : ventilation d'échappement locale sur la zone de génération

Protection des voies respiratoires :

Lorsque l'utilisation d'appareils respiratoires est requise, sélectionner l'équipement conforme NIOSH / MSHA en fonction des concentrations atmosphériques réelles ou potentielles et conformément aux normes réglementaires appropriées et / ou aux recommandations industrielles.

Protection des yeux et du visage :

Les conditions requises pour la protection des yeux et du visage dépendront des conditions du milieu de travail et des pratiques de manipulation du produit. Un équipement homologué ANSI Z87 approprié doit être sélectionné en vue de l'usage particulier prévu pour ce produit.

Tout contact avec les yeux doit être évité à l'aide de lunettes de sécurité chimique à coques ou de lunettes fermées anti-éclaboussures (type lunettes de plongée). Un dispositif de nettoyage oculaire d'urgence doit être facilement accessible sur la zone de travail. Tout contact avec le visage doit être évité au moyen d'un masque facial.

Protection de la peau :

Tout contact avec la peau doit être évité grâce à l'utilisation de vêtements, gants et chaussures de protection adéquats, choisis en tenant compte des conditions d'utilisation et du potentiel d'exposition. Il faut prendre en compte aussi bien la durabilité que la résistance aux infiltrations.

Contrôles en milieu de travail :

L'hygiène personnelle constitue une mesure de contrôle d'exposition importante en milieu de travail, et les mesures générales suivantes doivent être prises pour utiliser ou manipuler ce produit :

- (1) Ne pas stocker, consommer d'aliments ou boissons, fumer, ou utiliser de produits cosmétiques dans les zones où ce produit est stocké.
- (2) Bien se laver les mains et le visage avant de manger, boire, fumer, utiliser des produits cosmétiques ou aller aux toilettes.
- (3) Laver immédiatement la peau exposée à ce produit afin d'éliminer toute éclaboussure ou contact accidentel.

9. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES

Les propriétés physiques et chimiques indiquées ci-après représentent les propriétés typiques de ce produit. Contactez le service commercial au numéro de téléphone indiqué dans la section 1, Informations produit, pour connaître ses caractéristiques exactes.

Apparence :

Liquide incolore.

Odeur :

Inodore.

pH :

< 1 à 1 wt / wt %.

Gravité spécifique :
> 1,573 à 25 °C (77 °F).

Densité :
1,573 à 1,693 g/ml à 25 °C (77 °F).

Solubilité dans l'eau :
Miscible.

Point de fusion :
Non disponible.

Point de congélation :
-17 à 21 °C (1 à 70 °F)

Point d'ébullition :
135 à 158 °C (275 à 316 °F) à 760 mmHg

Tension de vapeur :
5,65 à 2,16 mmHg à 20 °C (68 °F)

Densité de vapeur :
Non disponible.

10. STABILITÉ ET RÉACTIVITÉ

Stabilité chimique :
Ce produit est stable dans les conditions normales de manipulation et de stockage décrites dans la section 7.

Conditions à éviter :
Aucune connue.

Matériaux / Produits chimiques à éviter :

Fluorine
Agents oxydants puissants
Agents réducteurs puissants
Bases
Métaux
Trioxyde de soufre
Pentoxyde de phosphore

Les produits de décomposition dangereux suivants peuvent apparaître :

Type de décomposition : thermique
Oxydes de phosphore.

Aucune polymérisation dangereuse ne se produira.

À éviter pour inhiber toute polymérisation dangereuse :
Sans objet.

11. INFORMATIONS TOXICOLOGIQUES

Irritation oculaire aiguë :

Informations toxicologiques et interprétation :

Yeux - irritation oculaire, 119 mg, lapin. Sévèrement irritant.

Yeux - irritation oculaire, lapin. Corrosif.

Irritation épidermique aiguë :

Informations toxicologiques et interprétation :

Peau - irritation épidermique, 595 mg/24 h, lapin. Sévèrement irritant.

Peau - irritation épidermique, lapin. Corrosif. (En 24 heures).

Toxicité dermique aiguë :

Informations toxicologiques et interprétation :

LD50 - dose létale 50 % des espèces du test, 2740 mg/kg, lapin.

Irritation respiratoire aiguë :

Aucune donnée de test disponible pour ce produit.

Toxicité aiguë par voie d'inhalation :

Aucune donnée de test disponible pour ce produit.

Toxicité aiguë par voie orale :

Informations toxicologiques et interprétation :

LD50 - dose létale 50 % des espèces du test, 1530 mg/kg, rat.

Toxicité chronique :

Ce produit ne contient aucune substance désignée par l'IARC, le NTP, l'ACGIH ou l'OSHA comme cancérigène « probable » ou « supposée » pour l'homme.

Aucune donnée de test complémentaire disponible pour ce produit.

12. INFORMATIONS ÉCOLOGIQUES

Informations écotoxicologiques :

Informations écotoxicologiques et interprétation :

LC50 - concentration létale 50 % des espèces du test, 138 mg/l/96 h, poisson : Gambusie.

Pratiquement non toxique.

Informations de sort chimique :

Aucune donnée de test de biodégradation disponible pour ce produit. Bien que l'acidité de ce produit soit facilement réduite dans les eaux naturelles, le phosphate qui en résulte peut persister indéfiniment ou être incorporé dans des systèmes biologiques.

13. CONSIGNES D'ÉLIMINATION

Méthode d'élimination des déchets :

Veuillez contacter le service technique au numéro de téléphone indiqué dans la section 1 de ce document afin d'obtenir des suggestions pour l'élimination adéquate de ce produit. Les informations relatives à la gestion des déchets présentées dans ce document peuvent s'avérer incomplètes, inexactes ou inappropriées en cas d'adjonction, de traitement chimique ou de toute autre modification de ce produit. Sachez que les conditions requises au niveau national et local pour l'élimination des déchets peuvent être plus restrictives ou différentes d'une manière quelconque des lois et réglementations fédérales. Consultez les réglementations nationales et locales en ce qui concerne l'élimination appropriée pour ce produit.

Déchets dangereux EPA - OUI**CODES DE DÉCHETS DANGEREUX EPA RCRA :**

« C » Corrosif.

14. INFORMATIONS RELATIVES AU TRANSPORT

Statut du transport : IMPORTANT ! Les spécifications ci-dessous donnent des informations complémentaires au sujet de la classification du Département du transport.

La classification relative au transport présentée ci-après ne traite pas des variations réglementaires dues aux changements de taille d'emballage, mode d'expédition ou autre descriptif réglementaire.

A. DÉPARTEMENT DU TRANSPORT NORD-AMÉRICAIN (U.S. DOT)

Nom d'expédition :

ACIDE PHOSPHORIQUE

Classe de danger principale : 8

Classe de danger secondaire :

Numéro UN : UN1805

Groupe d'emballage : III

Étiquette : CORROSIF

NAERG : 154

B. TRANSPORT CANADIEN DE MARCHANDISES DANGEREUSES

Nom d'expédition :

ACIDE PHOSPHORIQUE, SOLUTION

Classe de danger principale : 8

Classe de danger secondaire : 9.2

Numéro UN : UN1805

Groupe d'emballage : III

Étiquette :

C. TRANSPORT AÉRIEN (ICAO / IATA)

Nom d'expédition :

ACIDE PHOSPHORIQUE, LIQUIDE

Classe de danger principale : 8

Classe de danger secondaire :

Numéro UN : UN1805

Groupe d'emballage : III

Étiquette : CORROSIF

D. TRANSPORT MARITIME (IMO / IMDG)

Nom d'expédition :

ACIDE PHOSPHORIQUE, SOLUTION

Classe de danger principale : 8

Classe de danger secondaire :

Numéro UN : UN1805

Groupe d'emballage : III

Étiquette :

E. TRANSPORT EUROPÉEN

NON DÉFINI

15. INFORMATIONS RÉGLEMENTAIRES

Statut d'inventaire

Inventaire	Statut
ÉTATS-UNIS (TSCA)	Y
CANADA (DSL)	Y
EUROPE (EINECS / ELINCS)	Y
AUSTRALIE (AICS)	Y
JAPON (MITI)	Y
CORÉE DU SUD (KECL)	Y

Y = Tous les ingrédients figurent sur l'inventaire.

E = Tous les ingrédients figurent sur l'inventaire ou sont exempts d'y figurer.

P = Un ou plusieurs ingrédients sont sujets à l'exemption polymère ou ne figurent plus sur la liste des polymères. Tous les autres ingrédients figurent sur l'inventaire ou sont exempts d'y figurer.

N = Non déterminé ; ou un ou plusieurs ingrédients ne figurent pas sur l'inventaire et ne sont pas exempt d'y figurer.

ÉTATS-UNIS :

Classes de danger SARA Titre III :

Danger d'incendie	- NON
Danger de réaction	- NON
Fuite de pression	- NON
Danger grave pour la santé	- OUI
Danger chronique pour la santé	- NON

Motif des révisions :

Nouvelle fiche technique de santé et de sécurité de produit.

Signification des acronymes :

ACGIH - American Conference of Governmental Industrial Hygienists

(Conférence américaine des hygiénistes industriels gouvernementaux)

OSHA - Occupational Safety and Health Administration (Commission de la santé et de la sécurité du travail)

TLV - Threshold Limit Value (Valeur seuil)

PEL - Permissible Exposure Limit (Limite d'exposition admissible)

TWA - Time Weighted Average (Moyenne pondérée dans le temps)

STEL - Short Term Exposure Limit (Limite d'exposition à court terme)

NTP - National Toxicology Program (Programme national de toxicologie)

IARC - International Agency for Research on Cancer (Centre international de recherche sur le cancer)

ND - Not Determined (Non déterminé)

RPI - INNOPHOS Established Exposure Limits (Limites d'exposition établies par INNOPHOS)

Décharge de responsabilité :

Les informations contenues dans le présent document sont indiquées en toute bonne foi mais ne constituent nullement une garantie, expresse ou implicite.

**** Fin du document ****

ANNEXE 2

Annexe 2

Procédés de fabrication de l'acide phosphorique

A.1 Procédé dihydrate

Dans ce procédé (Figure A.1), les conditions opératoires (température du milieu, concentration en P_2O_5 de l'acide produit et excès d'acide sulfurique dans le milieu réactionnel) sont telles que le sulfate de calcium, sous-produit de la réaction, précipite sous la forme $CaSO_4, 2H_2O$. C'est le procédé le plus courant qui produit un acide filtré contenant de 26 à 32 % de P_2O_5 et comporte une étape de concentration ultérieure par évaporation sous vide pour obtenir des acides de grade commercial compris entre 46 et 54% de P_2O_5 [A1].

A.2 Procédé hémihydrate

Dans ce procédé (Figure A.2) le choix des conditions opératoires conduit à la production d'un acide plus concentré dès l'attaque (plus de 40 % de P_2O_5) et à la précipitation du sulfate de calcium sous la forme hémihydrate: $CaSO_4, 1/2 H_2O$. Cette forme est instable et aura tendance à se réhydrater et à faire prise (plâtre) en présence d'eau. Cela conduit donc à des procédés dont l'exploitation est difficile et qui ne se sont pas beaucoup développés, mais à qui la recherche des économies d'énergie pourrait donner un regain d'intérêt. Ils permettraient théoriquement de limiter voire de supprimer l'étape de concentration mais les rendements sont médiocres (90 à 95 %) [A1].

A.3 Procédé hémi-dihydrates

Ces procédés (Figure A.3) permettent de produire un acide concentré, tout en éliminant le solide formé sous forme de dihydrate, donc ne posant pas de problème de lavage, de transport et de mise en dépôt. Ce sont des procédés hémi-dihydrates à double cristallisation et double filtration.

De multiples combinaisons ont été expérimentées. Les rendements sont théoriquement excellents [A1].

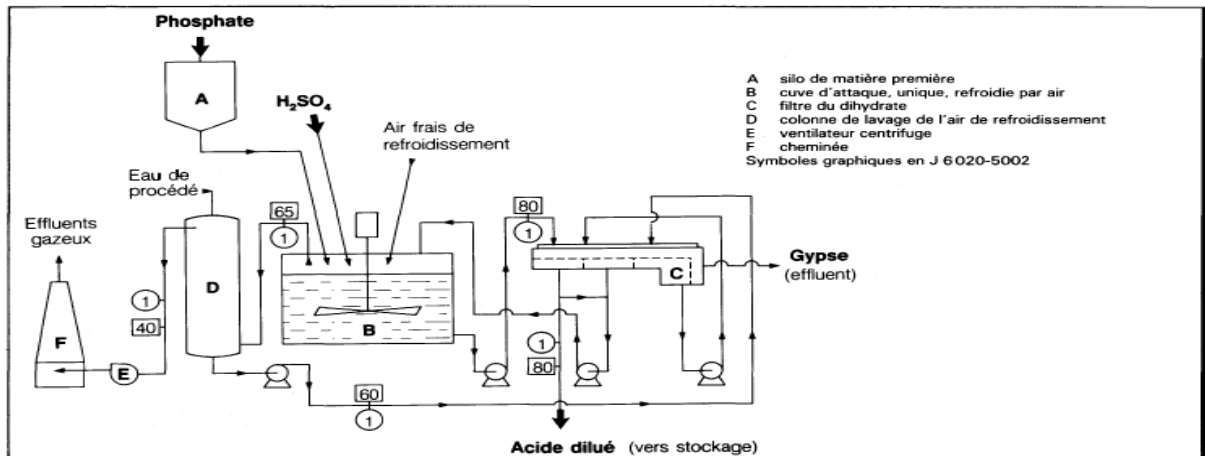


Figure A.1 : Procédé dihydrate (Rhône-Poulenc) [A1].

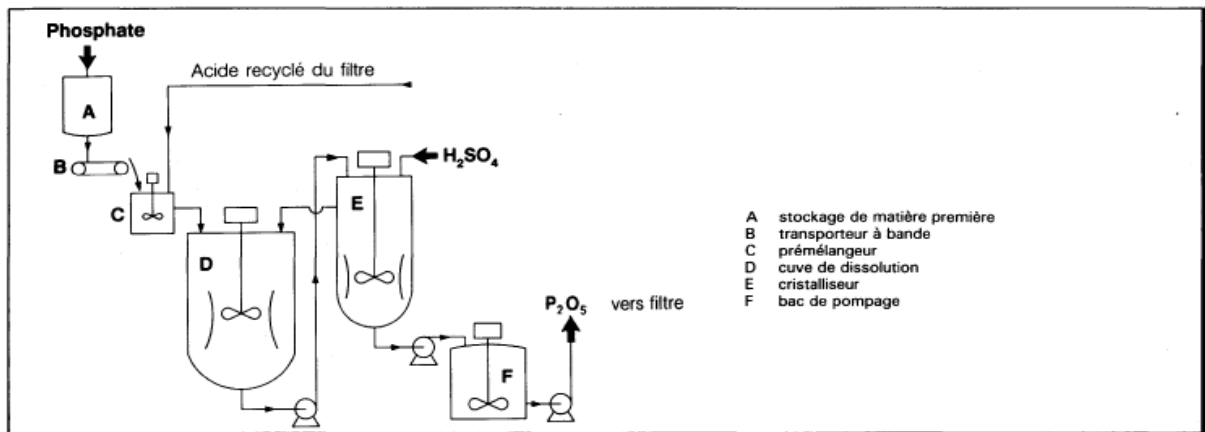


Figure A.2 : Procédé hémihydrate direct (Occidental Petroleum) [A1].

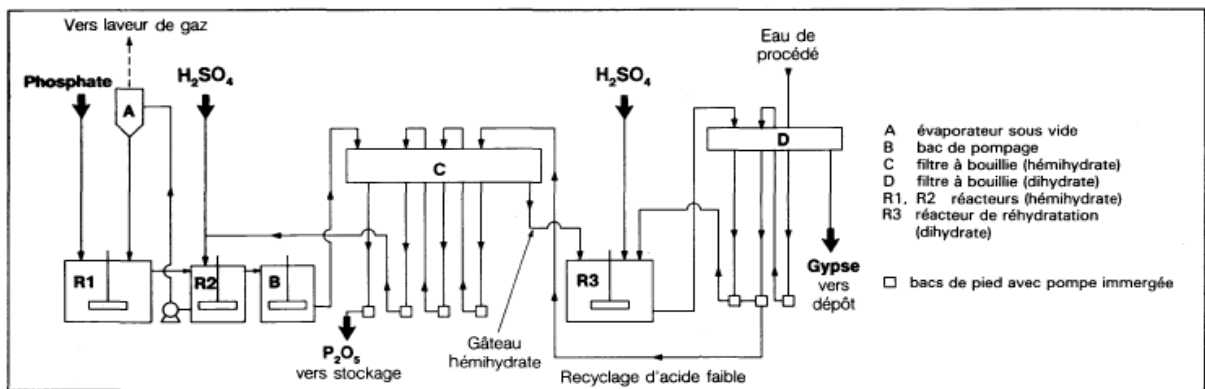


Figure A.3 : Procédé héli-dihydrate (Fisons, Norsk-Hydro) [A.1].

1.4 Référence

[A1] Michel Orenge. Acide Phosphorique 'Procédé par voie humide'. Technique de l'ingénieur. Procédés industriels et fiches produit, 6-, France, J4 (J6020-343). 1985.

TRAVAUX PUBLIÉS

This article was downloaded by: [A.H. Meniai]

On: 18 June 2012, At: 10:03

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Desalination and Water Treatment

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/tdwt20>

Modeling of phosphoric acid purification contaminated by magnesium and cadmium

N. Boulkroune^a, A.H. Meniai^a, W. Louaer^a & K. Bitchikh^a

^a Laboratoire De L'ingénierie des Procèdes de l'environnement (LIPE), Département de Chimie Industrielle, Université Mentouri de Constantine, Constantine, Algeria Phone: Tel./ Fax: +213 818880

Available online: 18 Jun 2012

To cite this article: N. Boulkroune, A.H. Meniai, W. Louaer & K. Bitchikh (2012): Modeling of phosphoric acid purification contaminated by magnesium and cadmium, *Desalination and Water Treatment*, DOI:10.1080/19443994.2012.698796

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2012.698796>



PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.



Modeling of phosphoric acid purification contaminated by magnesium and cadmium

N. Boulkroune, A.H. Meniai*, W. Louaer, K. Bitchikh

Laboratoire De L'ingénierie des Procèdes de l'environnement (LIPE), Département de Chimie Industrielle, Université Mentouri de Constantine, Constantine, Algeria
Tel./Fax: +213 818880; email: meniai@yahoo.fr

Received 29 February 2012; Accepted 10 May 2012

ABSTRACT

The present study brings to light modeling of the purification of phosphoric acid, which is obtained through the wet process route. The said wet process inevitably is used to remove the impurities, mainly the heavy metal cations such as Mg^{2+} , Cd^{2+} , etc., which are initially present in the phosphate rocks and it is imperative that these impurities be removed. For the very same purpose, liquid–liquid extraction has proven to be one of the most reliable techniques and hence it is again considered, basing the model on the purely theoretical considerations of thermodynamics and mass transfer. The developed model was tested on two systems with Mg^{2+} and Cd^{2+} as the contaminants and dinonylnaphthalene sulfonic acid and di (2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid as complexing agents, both diluted in kerosene and dodecane, respectively. A parametric study was carried out, to investigate the effect of certain key parameters such as the phosphoric acid and the extractant initial concentrations.

Keywords: Phosphoric acid purification; Extraction; Magnesium; Cadmium; Phosphate; Complexing agent

1. Introduction

Many important industrial fields, such as pharmaceuticals, food, soap and detergents, and fertilizers, involve the use of phosphoric acid [1]. The use of phosphoric acid has paved the way for the development of phosphoric-acid-based production processes such as evaporation, fixation on land filtration, precipitation, adsorption or liquid–liquid extraction, with the last mentioned serving as the main topic of the present study [1–5]. However, a great majority of

these works are purely of an experimental nature, hence motivating the modeling of this process.

In fact, phosphoric acid is produced in the wet process which consists of sulfuric acid attack on the phosphate rock. However, a major drawback of this production route is that the obtained phosphoric acid inevitably contains impurities such as organic matter and heavy metal cations such as Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Zn^{2+} . These species are initially present in the phosphate rock and then migrate into produced phos-

*Corresponding author.

phoric acid solutions from where it is imperative that they be eliminated.

2. Thermodynamic modeling

As mentioned above and to remove heavy metal ions, with a view to purifying the phosphoric acid, the liquid–liquid extraction technique, involving an organic solvent, is employed. However a priori, metallic cations are made to enter into complexes using a carefully chosen complexing agent. The purification process then combines a chemical step (complexation and acid dissociation reactions) and a physical step (a mass transfer of the formed complex into the organic phase to ensure phase equilibria). The aim of the proposed model for phosphoric acid purification by the liquid–liquid extraction technique is to calculate the mole fractions of the different species present in both phases.

The phase equilibria are calculated using the UNIQUAC model which is modified to suit the case when the electrolytes are present in the system. However, this method requires interaction parameters, which are also calculated using the experimental data reported in the literature [6,7].

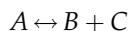
2.1. Chemical equilibria

The model is based on the method proposed by Devore [8], which is briefly described in the present section. The electrolyte dissociation and complex formation take place according to the following reaction series:



with K_1, K_2, \dots, K_i , the equilibrium dissociation constants.

The initial concentrations of the different species in the reaction mixture are specified, while those of the species resulting from the dissociation of phosphoric acid are initially considered as zero. If $[A]^i$, $[B]^i$, etc., represent the molar concentrations of the reactants at the i th iteration, their values at the next iteration ($i+1$)th will be calculated from the equilibrium equations, considering the following general chemical equilibrium:



The concentrations are:

$$\begin{array}{llll} \text{at } i\text{th iteration} & [A]^i & [B]^i & [C]^i \\ \text{at } (i+1)\text{th iteration} & [A]^i - \Delta & [B]^i + \Delta & [C]^i + \Delta \end{array}$$

let:

$$[A]^{i+1} = [A]^i - \Delta \quad (1d)$$

$$[B]^{i+1} = [B]^i + \Delta \quad (1e)$$

$$[C]^{i+1} = [C]^i + \Delta \quad (1f)$$

with Δ the concentration step change. The equilibrium constant at the i th iteration is given by:

$$K_i = \frac{([C]^i + \Delta)([B]^i + \Delta)}{([A]^i - \Delta)} \quad (1g)$$

Neglecting the terms in Δ of power higher than 1 gives:

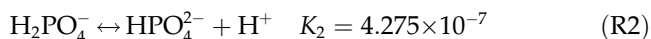
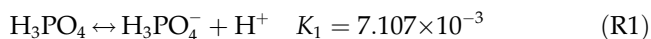
$$\Delta_1 = \frac{K_1[A]^i - [B]^i[C]^i}{[C]^i[B]^i + K_1} \quad (1h)$$

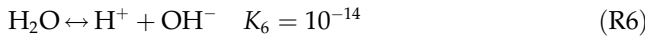
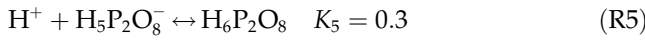
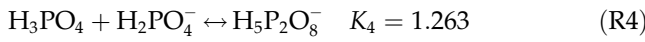
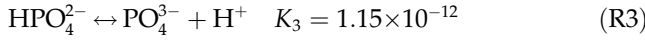
The concentrations of the species are then adjusted several times during one iterative cycle. If a negative concentration is generated, the corresponding reaction is skipped until the next iteration.

In the present study, the purification of phosphoric acid, contaminated with magnesium and cadmium, by the liquid–liquid extraction technique is considered using two complexing agents namely the dinonylnaphthalene sulfonic acid (DNNSA) and the di (2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid (D₂EHDTPA) as well as kerosene and dodecane, as diluents, respectively. The experimental study for the two systems was reported in [6,7].

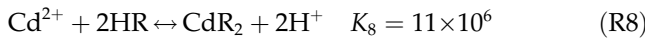
The different chemical equilibrium and reactions taking place in the aqueous phase are the following:

Dissociation reactions [9]





Complexation reactions [6,7]:



Substituting into Eq. (1h) gives:

$$A_1 = \frac{K_1[\text{H}_3\text{PO}_4] - [\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}^+] + K_1} \quad (\text{2a})$$

$$A_2 = \frac{K_2[\text{H}_2\text{PO}_4^-] - [\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}^+] + [K_2]} \quad (\text{2b})$$

$$A_3 = \frac{K_3[\text{HPO}_4^{2-}] - [\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]}{[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{H}^+] + K_3} \quad (\text{2c})$$

$$A_4 = \frac{K_4[\text{H}_3\text{PO}_4][\text{H}_2\text{PO}_4^-] - [\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-]}{1 + K_4[\text{H}_3\text{PO}_4] + K_4[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \quad (\text{2d})$$

$$A_5 = \frac{K_5[\text{H}^+][\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-] - [\text{H}_6\text{P}_2\text{O}_8]}{1 + K_5[\text{H}^+] + K_5[\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-]} \quad (\text{2e})$$

$$A_6 = \frac{K_6 - [\text{H}^+][\text{OH}^-]}{K_6 + [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]} \quad (\text{2f})$$

$$A_7 = \frac{K_7[\text{Mg}^{2+}][(\text{HA})_8] - [(\text{MgA}_2 \cdot 6\text{HA})][\text{H}^+]^2}{K_7[(\text{HA})_8] + K_7[\text{Mg}^{2+}] + 4[\text{H}^+][(\text{MgA}_2 \cdot 6\text{HA})] + [\text{H}^+]^2} \quad (\text{2g})$$

$$A_8 = \frac{K_8[\text{Cd}^{2+}][\text{HR}]^2 - [\text{CdR}_2][\text{H}^+]^2}{K_8[\text{HR}]^2 + 4K_8[\text{Cd}^{2+}][\text{HR}] + 4[\text{H}^+][\text{CdR}_2] + [\text{H}^+]^2} \quad (\text{2h})$$

The concentrations of the different species in the mixture are calculated by solving Eqs. (2a)–(2h) simultaneously.

2.2. Liquid phase equilibria

The calculation of liquid–liquid equilibria is based on the estimation of the activity coefficients according to a thermodynamic model activity such as NRTL, UNIFAC, UNIQUAC, etc. In the present study, the UNIQUAC model is employed under its modified version to take into account the presence of electrolytes and it is expressed as follows [10]:

$$\text{Ln}\gamma_n = \text{Ln}\gamma_n^{\text{DH}} + \text{Ln}\gamma_n^{\text{C}} + \text{Ln}\gamma_n^{\text{R}} \quad (\text{3})$$

$$\text{Ln}\gamma_b^* = \text{Ln}\gamma_b^{*\text{DH}} + \text{Ln}\gamma_b^{*\text{C}n} + \text{Ln}\gamma_b^{*\text{R}} \quad (\text{4})$$

where n and b denote the solvent and the ion, respectively. $\text{Ln}\gamma_n^{\text{DH}}$, $\text{Ln}\gamma_n^{\text{C}}$, and $\text{Ln}\gamma_n^{\text{R}}$ are the Debye–Huckel, the combinatorial, and the residual contributions to the activity coefficient of solvent n or ion b, respectively, and are expressed as follows:

2.2.1. The Debye–Huckel term

$$\text{Ln}\gamma_n^{\text{DH}} = M_n \frac{2A}{b^3} (1 + bI^{1/2} - 1/(1 + bI^{1/2})) - 2\ln(1 + bI^{1/2}) \quad (\text{5})$$

$$\text{Ln}\gamma_b^{*\text{DH}} = -Z_b^2 A \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} \quad (\text{6})$$

2.2.2. The combinatorial term

$$\text{Ln}\gamma_n^{\text{C}} = \text{Ln} \frac{\phi_n}{x_n} + 1 - \frac{\phi_n}{x_n} - \frac{1}{2} zq_n \left(\text{Ln} \frac{\phi_n}{\theta_n} + 1 - \frac{\phi_n}{\theta_n} \right) \quad (\text{7})$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_b^{*,C} = & \ln \frac{\phi_b}{x_b} - \frac{\phi_b}{x_b} - \ln \frac{r_b}{r_w} + \frac{r_b}{r_w} \\ & - \frac{1}{2} z q_b \left(\ln \frac{\phi_b}{\theta_b} - \frac{\phi_b}{\theta_b} - \ln \frac{r_b q_w}{r_w q_b} + \frac{r_b q_w}{r_w q_b} \right) \end{aligned} \quad (8)$$

where r_w and q_w are the surface area and volume parameters, Z is the coordination number set equal to 10, θ_b , ϕ_b , and ϕ_n are calculated from the following expressions:

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_1 x_1 q_1} \quad (9)$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_1 x_1 r_1} \quad (10)$$

2.2.3. The residual term

$$\ln \gamma_n^R = q_n \left(1 - \ln s_n - A_n - \frac{2}{T} B \right) \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_b^{*,R} = & q_b \left(-\ln s_b - A_b + \frac{1}{T} (D_b + E_b - 2B) \right. \\ & \left. + \ln \psi_{w,b}^{\infty,w} + \psi_{b,w}^{\infty,w} \right) \end{aligned} \quad (12)$$

where:

$$s_1 = \sum_k \theta_k \psi_{kl} \quad (13)$$

$$C_{kl} = \frac{\psi_{kl}}{S_1} \quad (14)$$

$$A_k = \sum_1 \theta_1 C_{k1} \quad (15)$$

$$D_b = \sum_{i \neq b} \sum_m \theta_i^2 \theta_m \delta_{ib,m} (C_{im} + C_{mi}) \quad (16)$$

$$E_b = \sum_m \theta_m f_{bm} (C_{bm} + C_{mb}) \quad (17)$$

$$f_{bm} = \theta_b \sum_{i \neq b} \delta_{bi,m} \theta_i \quad (18)$$

$$B = \sum_i \theta_i E_i \quad (19)$$

$\psi_{w,b}^{\infty,w}$ and $\psi_{b,w}^{\infty,w}$ are the values of $\psi_{w,b}$ and $\psi_{b,w}$ in water pure. \sum_k and \sum_1 are sums over all the species in the system.

$$\psi_{kl} = \exp \left(-\frac{a_{kl}}{T} \right) \quad (20)$$

In this case, a_{kl} is the interaction parameter between species k and l .

A priori, the interaction parameters of the modified UNIQUAC model can be determined from the minimization of an objective function which can be written as follows:

$$F = \sum_i \sum_j [\ln(\gamma_j x_j)^I - \ln(\gamma_j x_j)^{II}]^2 \quad (21)$$

where $(\gamma_j x_j)^I$ and $(\gamma_j x_j)^{II}$ are the activities of the constituent j in phases I and II, and this is taken for all tie lines.

The objective function F is minimized by the simplex method of optimization developed by Nelder and Mead in 1965 [11].

3. Results and discussion

The proposed model is tested for the two systems which are shown in Table 1.

A priori, for a given initial concentration of the complexing agent, the total amount of complex formed should be calculated, and hence a complexation ratio R that is defined as the total amount of complex formed over that of an initial free metal concentration (before complexation) [9]. In other words, R gives an idea of the extent of complexation.

An assessment of the developed computer code was carried out by comparing the calculated results with the experimental values, as shown in Fig. 1, from which it can be seen that the model is more reliable for the second system than the first one where the agreement is more qualitative than quantitative.

Fig. 2 shows the effect of the concentration of complexing agent on the complexation ratio. For a given concentration of phosphoric acid and different concentrations of the metal, it is noted that the ratio of

Table 1
Systems tested

System	Acid	Metallic ion	Complexing agent	Organic diluent
1	H ₃ PO ₄	Mg ²⁺	Dinonylnaphthalene sulfonic acid (DNNSA)	Kerosene
2	H ₃ PO ₄	Cd ²⁺	Di (2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid (D ₂ EHDTPA)	Dodecane

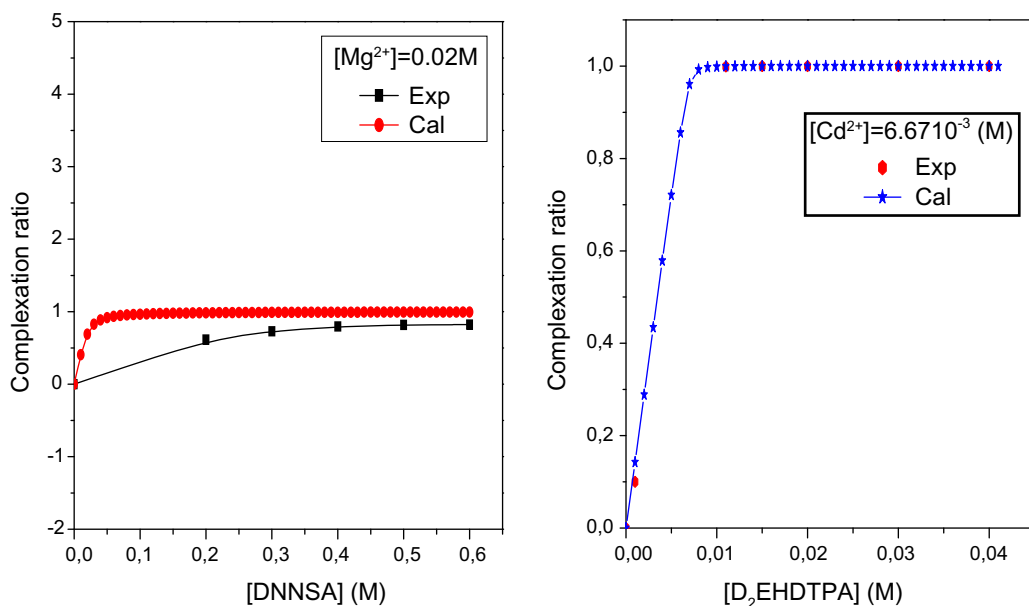


Fig. 1. Comparison between the calculated and experimental results for both systems.

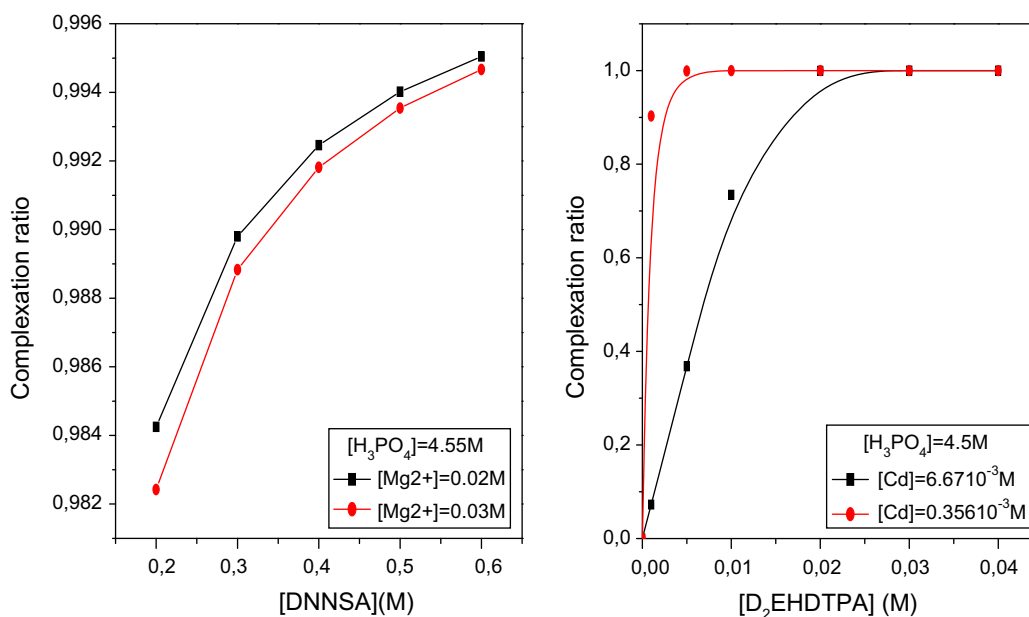


Fig. 2. The effect of the concentration of a complexing agent on the complexation ratio for different concentrations of the metal for both systems.

complexation increases with increasing concentration of the complexing agent, particularly for low values of the metal concentrations. This may be regarded as a direct consequence of the definition of the complexation ratio.

Fig. 3 shows that the increase of metal concentration has a negative effect on complexation ratio and that too whatever the concentration of phosphoric acid.

Applying the thermodynamic approach described above, a huge matrix of interaction parameters has been obtained (see Appendix), where all the values have been used to simulate the distribution of different species between the aqueous and the organic phases. A comparison between the metal mole fraction values in the two phases obtained from the complexation model based on the reported experimental

data and those obtained using the modified UNIQUAC model, is given in Table 2.

4. Conclusion

The present study shows a model based on a combination of chemical and physical equilibria, through an application to the purification of phosphoric acid by the liquid-liquid extraction.

A computer code was developed and tested with two systems where phosphoric acid was contaminated with cadmium and magnesium ions, respectively. The proposed model was also used to investigate the effect of certain parameters on the complexation such as the effect of concentration of the complexing agent and the effect of the acidity of the medium. The comparison between the calculated and experimental results

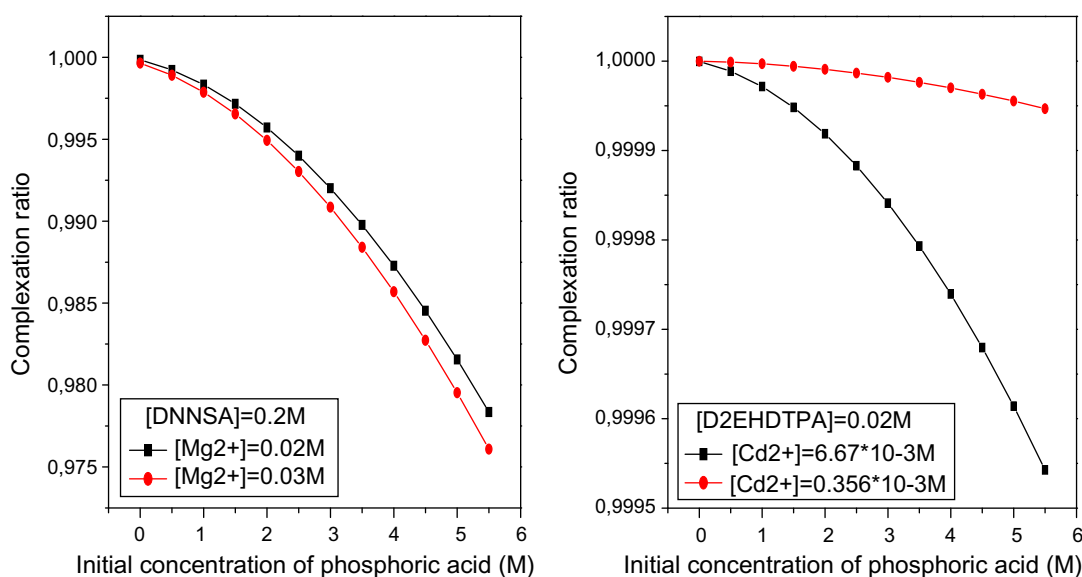


Fig. 3. The effect of an initial concentration of phosphoric acid on the report of complexation for both systems.

Table 2
A comparison between the experimental and calculated values

System	Experimental fraction f_1	Calculated fraction model f_2	Error (%) = $\frac{ (f_1 - f_2) \times 100}{f_1}$
1	X_1	2.7796018×10^{-6}	4.63
	X_2	3.7509361×10^{-3}	6.18
2	X_1	1.3202921×10^{-4}	4.41
	X_2	2.0828463×10^{-4}	4.5

With X_1 and X_2 the metal and the complex mole fractions after equilibrium in the aqueous and organic phases, respectively. It can be seen that a good agreement is obtained.

for both systems gave a good agreement, particularly for the second system.

The results were also used for the determination of interaction parameters for the modified UNIQUAC model used for the activity coefficient calculations.

In conclusion, the present study should be seen as an attempt to model the liquid–liquid extraction starting from purely theoretical considerations of thermodynamics and mass transfer.

List of symbols

A, b	Debye–Hückel parameters
F	objective function
I	ionic strength
K	equilibrium constant
M_m	molecular weight of solvent m
n	number of moles
N	number of components
q	surface area parameter
r	volume parameter
R	complexation ratio
T	temperature
x_i	mole fraction
z	UNIQUAC parameter
Z_i	number of change of ion i

Greek letters

Δ	concentration step
γ	activity coefficient
γ_i^*	activity coefficient of non-symmetric component
δ	interaction parameter
θ	surface area fraction of component
μ	chemical potential
ϕ_i	volume fraction component

Subscripts

C	combinatorial
D–H	Debye–Hückel
ion	ion
sol	solvent
R	residual
UNI	UNIQUAC

Superscripts

$^{\circ}, *$	reference state
∞	infinite dilution

References

- [1] A. Ocio, M.P. Elizalde, Copper(II) extraction from phosphoric acid media by 5-dodecylsalicylaldehyde (LIX 622), *Solvent Extraction Ion Exchange* 24 (2006) 861–875.
- [2] K. Nazri, M. Gaannadi Maragheh, A. Jabbari Rad, Studies on extractin of uranium from phosphoric acid using PN 1200 extractant, *Hydrometallurgy* 71 (2004) 371–377.
- [3] M.P. Elizalde, E. Garcia Pavon, A. Almela, B. Menoyo, Vanadium extraction from phosphoric acid solutions by LIX 860-I application to industrial phosphoric acid, *Solvent Extraction Ion Exchange* 26 (2008) 180–191.
- [4] H. Singh, S.L. Mishra, R. Vijayalakshmi, Uranium recovery from phosphoric acid by solvent extraction using a synergistic mixture of di-nonylphenyl phosphonic acid and tri-n-butyl phosphate, *Hydrometallurgy* 73 (2004) 63–70.
- [5] A. Mellah, D. Bauer, The extraction of titanium, chromium and cadmium from phosphoric acid solutions by p-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) phenyl phosphoric acid in kerosene diluents, *Hydrometallurgy* 37 (1995) 117–121.
- [6] J. Yu, D. Liu, Extraction of magnesium from phosphoric acid using dinonylnaphthalene sulfonic acid, *Chem. Eng. Res. Des.* 88 (2010) 712–717.
- [7] M. Touati, M. Benna-Zayani, N. Kbir-Arigoib, M. Trabelsi-Ayadi, A. Buch, J.L. Grossiord, D. Pareau, M. Stambouli, Extraction of cadmium (II) from phosphoric acid media using the di(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid (D₂EHDTPA): Feasibility of a continuous extraction-stripping process, *Hydrometallurgy* 95 (2009) 135–140.
- [8] J.A. Devore, A simple numerical method for solving complex equilibria, *J. Chem. Edu.* 65 (1988) 868–870.
- [9] A. Bendada, A. Meniai, Modeling of phosphoric acid by liquid-liquid extraction, *Chem. Eng.* 24 (2001) 1273–1280.
- [10] B. Sander, A. Fredenslund, P. Rasmussen, Calculation of vapor-liquid equilibria in nitric acid-water-nitrate salt systems using an extended UNIQUAC equation, *Chem. Eng. Sci.* 41 (1986) 1185–1195.
- [11] J.A. Nelder, R. Mead, A simplex method for function minimization, *Comp. J.* 7 (1965) 308–313.

Appendix

Table A1
UNIQUAC interaction parameters a_{ij}^* -system 1

	H ₂ O	Kerosene	H ₂ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	H ⁺	OH ⁻	H ₅ P ₂ O ₈ ⁻	H ₆ P ₂ O ₈	Mg ²⁺	HA	MgA ₂ ·6HA	SO ₄ ²⁻
H ₂ O	0	165.176	159.853	-346.857	59.275	100.788	19.958	2.993	3.991	4.989	5.988	6.986	7.984	8.982
Kerosene	113.500	0	111.835	233.641	-1314.524	108.608	-167.685	240.619	3420.554	326.634	480.565	521.667	2,237.480	299.306
H ₃ PO ₄	-250.073	104.686	0	70.038	591.605	250.160	241.229	983.086	410.421	-215.215	602.133	811.965	40.195	579.049
H ₂ PO ₄ ⁻	504.555	3,908.088	8,199.156	0	798.828	2,412.537	250.173	3,921.242	510.162	24.387	5.436	7,786.426	362.195	1,357.778
HPO ₄ ²⁻	487.573	20.002	280.285	295.302	0	26.809	10.171	-20.352	34.547	40.264	50.536	62.469	25.037	10.011
PO ₄ ³⁻	155.183	497.206	358.266	793.733	250.168	0	313.051	399.344	2,973.017	9,811.078	3,112.664	4,016.695	213.245	4,219.056
H ⁺	2,260.690	617.149	268.093	7,006.286	250.073	-910.921	0	592.564	243.066	904.310	526.990	644.760	357.6789	365.687
OH ⁻	445.526	49.014	248.822	59.726	250.143	250.168	992.002	0	903.996	191.190	-110.035	903.993	200.064	300.324
H ₅ P ₂ O ₈ ⁻	301.788	229.183	298.104	540.555	480.484	730.775	560.178	891.933	0	263.174	65.691	952.060	460.259	24.927
H ₆ P ₂ O ₈	150.108	110.031	801.821	250.465	133.159	855.594	465.548	445.526	254.893	0	-620.239	510.517	1,026.005	250.173
Mg ²⁺	50.046	4,096.573	25.008	601.132	800.952	174.340	58.465	501.552	305.127	891.920	0	280.264	250.160	250.173
HA	400.301	510.163	275.280	551.051	902.689	637.502	356.666	48.082	20.002	233.234	293.299	0	250.073	250.173
MgA ₂ ·6HA	1,318.960	610.175	24.927	911.074	601.074	25.037	10.011	15.026	500.210	35.910	800.441	250.168	0	350.246
SO ₄ ²⁻	39.944	250.073	981.398	310.548	401.738	2,223.450	421.792	228.427	611.143	268.093	700.365	250.073	1,000.020	0

Table A2
 $\delta_{ij,m}$ parameters

	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	H ⁺	OH ⁻	H ₅ P ₂ O ₈ ⁻	H ₆ P ₂ O ₈	Mg ²⁺	HA	MgA ₂ ·6HA	SO ₄ ²⁻
H ₂ O												
H ₃ PO ₄	0	520.483	250.073	910.317	526.990	647.764	357.679	365.687	44.078	49.014	248.822	600.315
H ₂ PO ₄ ⁻	250.143	0	250.168	100.032	98.097	20.002	110.035	10.003	200.064	300.324	3,024.813	229.183
HPO ₄ ²⁻	300.106	60.015	0	50.016	30.003	560.179	90.028	26.909	657.355	91.093	460.259	250.173
PO ₄ ³⁻	150.108	1511.596	810.931	0	2,553.024	136.163	855.597	461.544	444.525	240.837	660.685	590.604
H ⁺	250.160	29.933	914.008	410.421	0	25.008	601.132	80.148	74.233	579.049	50.059	305.127
OH ⁻	90.040	720.746	250.160	250.173	400.301	0	510.163	241.243	551.051	902.689	36.840	356.666
H ₅ P ₂ O ₈ ⁻	48.082	110.103	243.245	30.013	250.073	250.173	0	1,318.960	610.175	24.927	911.699	601.073
H ₆ P ₂ O ₈	25.037	10.011	15.026	500.210	35.910	800.441	250.168	0	350.246	39.944	250.073	981.398
Mg ²⁺	310.548	401.738	21.032	421.792	228.427	611.143	268.093	700.365	0	250.073	100.010	59.967
HA	250.073	910.317	526.990	64.121	37.321	365.687	44.078	49.014	248.822	0	600.315	29.903
MgA ₂ ·6HA	250.168	100.032	94.093	110.103	110.035	20.014	200.064	30.023	321.810	28.964	0	300.106
SO ₄ ²⁻	60.015	50.016	30.003	560.179	90.028	227.133	657.355	10.004	460.259	250.173	150.108	0
Kerosene												
H ₃ PO ₄	0	110.031	-802.822	250.465	13.024	855.597	46.080	44.078	24.597	70.038	60.027	250.160
H ₂ PO ₄ ⁻	250.173	0	70.068	-556.741	986.972	99.849	574.728	244.808	238.826	2388.254	106.528	1,033.361
HPO ₄ ²⁻	189.367	300.332	0	47.052	23.025	14.015	159.176	32.035	36.039	1.001	147.162	12.013
PO ₄ ³⁻	10.011	20.022	84.093	0	865.958	632.700	95.105	14.015	45.049	250.277	74.082	15.016
H ⁺	52.057	40.044	98.108	35.038	0	79.087	100.110	20.022	45.049	30.033	80.088	156.172
OH ⁻	423.468	368.407	269.298	248.274	321.355	0	148.164	75.083	42.046	159.176	78.086	322.356
H ₅ P ₂ O ₈ ⁻	47.052	23.025	14.015	159.176	32.035	36.039	0	1.001	147.162	12.013	10.011	20.022
H ₆ P ₂ O ₈	84.093	24.927	150.108	110.031	801.821	250.465	133.159	0	855.597	465.548	445.526	254.853
Mg ²⁺	-620.639	510.517	1026.005	250.173	50.046	4096.573	25.008	165.721	0	160.376	-347.985	59.466
HA	101.111	20.022	3.003	4.004	5.005	6.006	7.007	8.008	9.009	0	444.525	240.837
MgA ₂ ·6HA	660.685	590.604	252.160	29.933	914.008	410.421	25.008	601.132	80.148	74.233	0	579.049
SO ₄ ²⁻	50.059	1,938.570	1,889.273	1,378.756	1,689.128	2,359.594	2,456.899	218.742	4,103.042	578.081	237.966	0

Table B1
UNIQUAC interaction parameters a_{ij}^* -system 2

	H ₂ O	Dodecane	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	H ⁺	OH ⁻	H ₅ P ₂ O ₈ ⁻	H ₆ P ₂ O ₈	Cd ²⁺	HR	CdR ₂	SO ₄ ²⁻
H ₂ O	0	20.493	10.975	67.849	19.956	69.848	94.796	35.923	71.849	12.973	72.849	12.973	2.993	28.942
Dodecane	141.841	0	11.687	23.334	41.919	103.293	-117.273	240.629	3420.683	326.647	480.583	123.141	225.235	199.134
H ₃ PO ₄	-250.083	4.586	0	620.662	541.570	250.169	241.239	983.124	410.437	-215.223	602.156	511.651	404.6,163	58.468
H ₂ PO ₄ ⁻	504.574	3,908.235	8,199.470	0	798.858	2,412.628	250.183	3,921.392	510.183	24.388	5.436	17.720	362.209	1,237.699
HPO ₄ ²⁻	487.591	20.003	240.251	250.262	0	26.811	10.172	458.525	341.902	140.379	30.515	62.472	25.038	10.012
PO ₄ ³⁻	125.155	397.107	3526.921	793.463	250.178	0	313.063	359.312	298.342	9811.444	3,112.782	4,016.845	213.253	4,219.217
H ⁺	2,260.776	617.173	268.103	7,006.548	250.083	-910.956	0	592.5872	243.075	904.345	527.010	644.785	357.693	365.702
OH ⁻	445.543	49.016	248.831	59.728	250.153	250.178	992.039	0	904.031	191.197	-110.039	904.028	200.072	300.336
H ₅ P ₂ O ₈ ⁻	301.800	229.192	298.116	540.576	480.503	730.803	560.199	891.968	0	263.184	65.694	952.096	460.277	24.929
H ₆ P ₂ O ₈	150.113	110.035	801.851	250.474	133.165	855.629	465.566	445.543	254.862	0	-620.662	510.536	1,026.043	250.1829
Cd ²⁺	50.047	4096.730	25.009	601.154	800.983	174.346	58.468	501.571	305.139	891.954	0	280.275	250.169	250.1830
HR	400.316	510.183	275.290	551.072	902.723	637.526	356.680	48.085	20.003	233.243	293.311	0	250.083	250.1830
CdR ₂	1,319.010	610.198	24.928	911.733	601.097	25.038	10.011	15.027	500.229	35.911	800.472	250.178	0	350.2592
SO ₄ ²⁻	39.946	250.0829	981.436	310.560	401.753	2,223.532	421.808	228.435	744.0	268.103	700.391	250.083	1,000.058	0

Table B2
 $\delta_{ij,m}$ parameters

	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	H ⁺	OH ⁻	H ₅ P ₂ O ₈ ⁻	H ₆ P ₂ O ₈	Cd ²⁺	HR	CdR ₂		
H ₂ O													
H ₃ PO ₄	0	520.503	250.082	910.352	527.010	647.788	H ₃ PO ₄	357.692	365.701	44.080	49.016	248.831	
H ₂ PO ₄ ⁻	250.153	0	250.178	100.036	98.101	20.002	H ₂ PO ₄ ⁻	110.039	10.003	200.072	300.335	3,024.928	
HPO ₄ ²⁻	300.118	60.017	0	50.018	30.004	560.199	HPO ₄ ²⁻	90.032	26.910	657.379	91.097	460.276	
PO ₄ ³⁻	150.113	1511.653	810.861	0	2,553.121	136.168	PO ₄ ³⁻	855.629	461.561	444.542	240.846	660.710	
H ⁺	250.169	29.934	914.043	410.436	0	25.009	H ⁺	601.154	80.151	74.235	579.071	50.061	
OH ⁻	90.043	720.773	250.169	250.183	400.316	0	OH ⁻	510.183	241.252	551.072	902.723	36.841	
H ₅ P ₂ O ₈ ⁻	48.084	110.107	243.254	30.0149	250.082	250.183	H ₅ P ₂ O ₈ ⁻	0	1,319.010	610.198	24.928	911.733	
H ₆ P ₂ O ₈	25.038	10.011	15.026	500.229	35.911	800.472	H ₆ P ₂ O ₈	250.178	0	350.259	39.946	250.083	
Cd ²⁺	310.560	401.753	21.033	421.807	228.435	611.166	Cd ²⁺	268.103	700.391	0	250.083	100.013	
HR	250.083	910.352	527.010	64.124	37.322	365.701	HR	44.080	49.016	248.831	0	600.337	
CdR ₂	250.178	100.036	94.096	110.107	110.039	20.015	CdR ₂	200.072	30.024	321.823	28.965	0	
SO ₄ ²⁻	60.017	50.018	30.004	560.199	90.032	227.142	SO ₄ ²⁻	657.379	10.005	460.277	250.182	150.113	
Dodecane													
	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	H ⁺	OH ⁻	H ₅ P ₂ O ₈ ⁻	H ₆ P ₂ O ₈	Cd ²⁺	HR	CdR ₂	SO ₄ ²⁻	
H ₃ PO ₄	0	110.035	-802.852	250.474	13.024	855.629	46.082	44.080	24.598	70.041	60.029	250.169	
H ₂ PO ₄ ⁻	250.182	0	70.070	-556.763	987.010	99.853	574.749	244.817	238.835	2,388.344	106.532	1,033.400	
HPO ₄ ²⁻	189.374	300.343	0	47.053	23.0263	14.0160	159.182	32.036	36.041	1.001	147.168	12.013	
PO ₄ ³⁻	10.011	20.022	84.096	0	865.991	632.724	95.108	14.016	45.051	250.286	74.084	15.017	
H ⁺	52.059	40.045	98.112	35.040	0	79.090	100.114	20.022	45.051	30.034	80.091	156.178	
OH ⁻	423.484	368.421	269.308	248.284	321.367	0	148.169	75.085	42.048	159.182	78.089	322.369	
H ₅ P ₂ O ₈ ⁻	47.053	23.026	14.016	159.182	32.036	36.041	0	1.001	147.168	12.013	10.011	20.022	
H ₆ P ₂ O ₈	84.096	24.928	150.113	110.035	801.851	250.474	133.164	0	855.620	358.410	445.948	214.816	
Cd ²⁺	-620.662	580.614	104.619	260.194	420.467	2,094.410	25.009	15.557	0	147.366	347.998	59.468	
HR	101.115	20.002	3.003	4.004	5.005	6.006	H ₅ P ₂ O ₈ ⁻	H ₆ P ₂ O ₈	Cd ²⁺	HR	CdR ₂	SO ₄ ²⁻	
CdR ₂	660.710	590.625	250.169	29.934	914.042	410.436	46.082	44.080	24.598	70.041	60.029	250.169	
SO ₄ ²⁻	50.060	1,938.642	1,889.343	1,378.807	1,689.193	2,359.682	574.749	244.817	238.835	2,388.344	106.532	1,033.400	

Modeling purification of phosphoric acid contaminated with cadmium by liquid-liquid extraction

N.Boulkroune, A.H.Meniai

Laboratoire De L'ingénierie des Procédés de l'environnement (LIPE) : Département de Chimie Industrielle ; Université Mentouri de Constantine ; Algérie.

Abstract

Phosphoric acid production is considered as second worldwide after that of sulphuric acid. It is an important and necessary intermediate chemical compound in sensitive industrial fields such as the fertilizers, detergents, food, pharmaceutical industries. Its main production is through the wet process which is responsible for the presence of various impurities like metallic cations such as Pb^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+} , etc, initially contained in the phosphate rocks. Indeed many techniques for the purification of phosphoric acid have been developed. In this work the modeling of the purification of phosphoric acid by liquid-liquid extraction was considered. The model was tested on Cd^{2+} as contaminant and di (2ethylhexyl) dithiophosphoric acid diluted in dodecane as complexing agent. The results obtained from a parametric study investigating the effect of the initial concentrations of phosphoric acid and that of the complexing agent, are reported.

© 2012 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer review under responsibility of The TerraGreen Society.

Keywords: Phosphoric acid, Solvent extraction, Purification, Wet process, Dodecane.

1. Introduction

Phosphoric acid is an important intermediate in the synthesis of fertilizer and in the development of pure products for the food industry and surface treatment. It is mainly obtained through the attack of phosphate rock with sulfuric acid. Its quality depends greatly on the P_2O_5 rock content and nature of the present impurities, among which some can be recovered like uranium, rare earth, etc. but others are rather not desirable like heavy metal cations or organic pollutants, and hence must imperatively be eliminated.

In fact the growing concern for researchers regarding the contamination of the phosphoric acid has resulted in great efforts to develop different techniques of purification of the phosphoric acid, by eliminating the present impurities. One can cite different routes like crystallization, evaporation, fixation

on land filtration, precipitation and liquid-liquid which is the main interest of the present study. However in the literature, most of the reported research works are of an experimental nature [1, 2, 3] and just few are based on modeling. This has been then a stimulating factor to attempt a modeling of this complex process which involves simultaneously chemical and physical equilibria.

2. Thermodynamic model

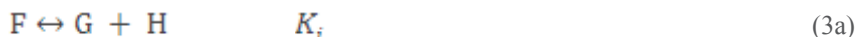
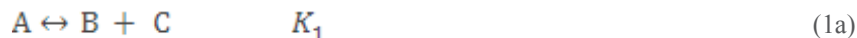
A priori a general model for the purification of phosphoric acid by liquid-liquid extraction should be based on the following steps:

1. Calculation of molar or mass fractions of the different species present in both phases by the use of a complexation model that take into account all the occurring chemical reactions which lead the system to an equilibrium state;
2. Resolution of the phase equilibria problem since a liquid-liquid extraction operation is basically a mass transfer process to lead to the equality of the activities for each component in each phase.
3. The above step 2 requires the use of a thermodynamic model like the modified UNIQUAC model (modified to handle the presence of electrolytes) which in turn requires interaction parameters which are calculated from the results obtained in the complexation step.

Calculation of phase equilibrium: using the results obtained from step 3, it should be noted that in this stage one must reach almost the same fractions obtained in step 1 in order to confirm the reliability of the model used in this study.

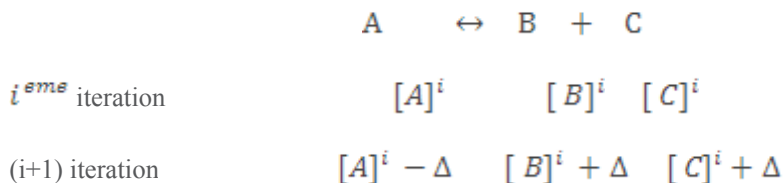
2.1. Step 1: Complexation model

The model proposed by Devore [4] assumed that the electrolyte dissociates leading to the formation of a complex (or more complex) according to the following reactions:



with K_1, K_2, \dots, K_i expressing the equilibrium constants of the dissociation reactions.

The initial concentrations of the different species in the reaction mixture are specified, while those resulting from the dissociation of phosphoric acid are considered as zero. If $[A]^i, [B]^i, \dots$ represent the molar concentrations to the i^{eme} iteration, the values of the next iteration (i +1) will be calculated from the equilibrium equations for example for the following reaction:



We put $[A]^{i+1} = [A]^i - \Delta$ (1b)

$$[B]^{i+1} = [B]^i + \Delta \quad (2b)$$

$$[C]^{i+1} = [C]^i + \Delta \quad (3b)$$

where Δ is concentration step.

The equilibrium constant in the iteration (i) is given by:

$$K_i = \frac{([c]^{i-})([B]^{i-})}{[A]^{i-}} \quad (4b)$$

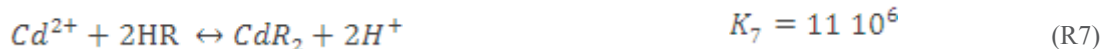
By neglecting the terms of Δ whose exponents greater than 1, gives:

$$\Delta_1 = \frac{K_1[A]^i - [B]^i[c]^i}{[c]^i + [B]^i + K_1} \quad (5b)$$

The concentrations of the species are adjusted several times during one iterative cycle. If a negative concentration is obtained for a reaction, it is skipped until the next iteration.

The present case concerns the study of the purification of phosphoric acid contaminated with cadmium, di (2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid (D2EHDTPA) as complexing and dodecane as a diluent. The experimental study was conducted by Touati et al [5].

The different chemical equilibrium taking places in the aqueous phase are the following dissociation [6] and complexation [5] reactions:



Applying the previously described model, one gets:

$$\Delta_1 = \frac{K_1[H_2PO_4] - [H_2PO_4^-][H^+]}{[H_2PO_4^-] + [H^+] + K_1} \quad (1)$$

$$\Delta_2 = \frac{K_2[H_2PO_4^-] - [HPO_4^{2-}][H^+]}{[HPO_4^{2-}] + [H^+] + K_2} \quad (2)$$

$$\Delta_3 = \frac{K_3[HPO_4^{2-}] - [PO_4^{3-}][H^+]}{[PO_4^{3-}] + [H^+] + K_3} \quad (3)$$

$$\Delta_4 = \frac{K_4[H_2PO_4][H_2PO_4^-] - [H_5P_2O_8^-]}{1 + K_4[H_2PO_4] + K_4[H_2PO_4^-]} \quad (4)$$

$$\Delta_5 = \frac{K_5[H^+][H_5P_2O_8^-] - [H_6P_2O_8]}{1 + K_5[H^+] + K_5[H_5P_2O_8^-]} \quad (5)$$

$$\Delta_6 = \frac{K_6 - [H^+][OH^-]}{K_6 + [H^+] + [OH^-]} \quad (6)$$

$$\Delta_7 = \frac{K_8[Cd^{2+}][HR]^2 - [CdR_2][H^+]^2}{K_8[HR]^2 + 4K_8[Cd^{2+}][HR] + 4[H^+][CdR_2] + [H^+]^2} \quad (7)$$

The concentrations and mole fractions of different species in the mixture are calculated by solving equations (1-7) simultaneously.

2.2. Steps 2 and 3: phase equilibria

For the calculation or prediction of liquid-liquid equilibria based on the estimation of activity coefficients requires the use of specific models, chosen according to the properties of the considered mixtures (electrolytes, no electrolytes, hydrocarbons, polymers, etc ...). Among these models, one can cite NRTL, UNIFAC and UNIQUAC. In the present study the calculation of the interaction parameters and hence the calculation of the activity coefficients is carried out by means of the modified UNIQUAC model.

Modified UNIQUAC model

According to this model the activity coefficient is given as follows [7]:

$$\ln \gamma_n = \ln \gamma_n^{DH} + \ln \gamma_n^C + \ln \gamma_n^R \quad (8)$$

$$\ln \gamma_b^* = \ln \gamma_b^{*,DH} + \ln \gamma_b^{*,C} + \ln \gamma_b^{*,R} \quad (7)$$

n and b denote the solvent and the ion, respectively. $\ln \gamma_n^{DH}$, $\ln \gamma_n^C$, $\ln \gamma_n^R$ are the Debye-Huckel, the combinatorial and the residual contributions to the activity coefficient of solvent n or ion b, respectively and are expressed as follows:

- The Debye-Huckel term

$$\ln \gamma_n^{DH} = M_n \frac{2A}{b^3} (1 + bI^{1/2} - 1 / (1 + bI^{1/2}) - 2 \ln(1 + bI^{1/2})) \quad (9)$$

$$\ln\gamma_b^{*,DH} = -Z_b^2 A \frac{i^{1/2}}{1+bi^{1/2}} \tag{10}$$

- The combinatorial term

$$\ln\gamma_n^c = \ln \frac{\phi_n}{x_n} + 1 - \frac{\phi_n}{x_n} - \frac{1}{2} zq_n \left(\ln \frac{\phi_n}{\theta_n} + 1 - \frac{\phi_n}{\theta_n} \right) \tag{11}$$

$$\ln\gamma_b^{*,c} = \ln \frac{\phi_b}{x_b} - \frac{\phi_b}{x_b} - \ln \frac{r_b}{r_w} + \frac{r_b}{r_w} - \frac{1}{2} zq_b \left(\ln \frac{\phi_b}{\theta_b} - \frac{\phi_b}{\theta_b} - \ln \frac{r_b q_w}{r_w q_b} + \frac{r_b q_w}{r_w q_b} \right) \tag{12}$$

where r_w , q_w and are the parameters of area and volume of surface and $Z = 10$. θ_b , ϕ_b and ϕ_n are calculated as follows:

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_l x_l q_l} \tag{13}$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_l x_l r_l} \tag{14}$$

- The residual term

$$\ln\gamma_n^R = q_n \left(1 - \ln s_n - A_n - \frac{2}{T} B \right) \tag{15}$$

$$\ln\gamma_b^{*,R} = q_b \left(-\ln s_b - A_b + \frac{1}{T} (D_b + E_b - 2B) + \ln \Psi \frac{f_{w,b}^{*,c,W}}{f_{w,b}^{*,c,W}} + \Psi \frac{f_{b,w}^{*,c,W}}{f_{b,w}^{*,c,W}} \right) \tag{16}$$

where:

$$s_l = \sum_K \theta_k \Psi_{kl} \tag{17}$$

$$C_{kl} = \frac{\Psi_{kl}}{s_l} \tag{18}$$

$$A_k = \sum_l \theta_l C_{kl} \tag{19}$$

$$D_b = \sum_{i \neq b} \sum_m \theta_i^2 \theta_m \delta_{ib,m} (C_{im} + C_{mi}) \tag{20}$$

$$E_b = \sum_m \theta_m f_{bm} (C_{bm} + C_{mb}) \tag{21}$$

$$f_{bm} = \theta_b \sum_{i \neq b} \delta_{bi,m} \theta_i \tag{22}$$

$$B = \sum_i \theta_i E_i \tag{23}$$

$\Psi_{w,b}^{oo,w}$ and $\Psi_{b,w}^{oo,w}$ are the values of $\Psi_{w,b}$ and $\Psi_{b,w}$ in water pure. \sum_k , \sum_l are sums over all species in the system.

$$\Psi_{kl} = \exp\left(-\frac{a_{kl}}{T}\right) \quad (24)$$

In this case a_{kl} is the interaction parameter between species k and l.

A priori, the interaction parameters of the modified UNIQUAC model can be determined from the minimization of an objective function that can be written as follows:

$$F = \sum_i \sum_j [\ln(\gamma_j x_j)^I - \ln(\gamma_j x_j)^{II}]^2 \quad (26)$$

$(\gamma_j x_j)^I$ and $(\gamma_j x_j)^{II}$ are the activities of the constituent j in the two phases for each extension line.

The objective function F is minimized by the simplex method of optimization developed by Nelder and Mead 1965 [4].

3. Results and discussion

The proposed model is tested for the purification of phosphoric acid contaminated with Cd^{2+} ion, the complexing agent is di (2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid (D2EHDTPA) and dodecane as diluent (Cd^{2+} , H_3PO_4 , D₂EHDTPA). A priori, for a given initial concentration of D₂EHDTPA, the total amount of complex formed should be calculated. It is calculated through the value of complexation ratio R that is defined as [6] the total amount of complex formed over that of initial free Cd^{2+} (before complexation). In other words, R gives an idea of the extent of the complexation.

To check the accuracy of the computer code developed the experimental results were compared with those calculated by the model and Figure 1 shows such a comparison where it can be seen that the agreement is excellent and the model can be regarded as reliable.

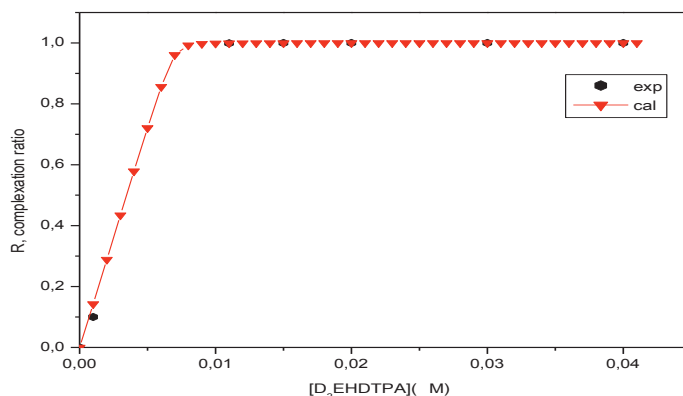


Figure1. Comparison between the experimental data and calculated values

Figure 2 shows that for a small amount of complexing agent, a rapid increase in the ratio of complex is noted and particularly for low concentrations of the metal.

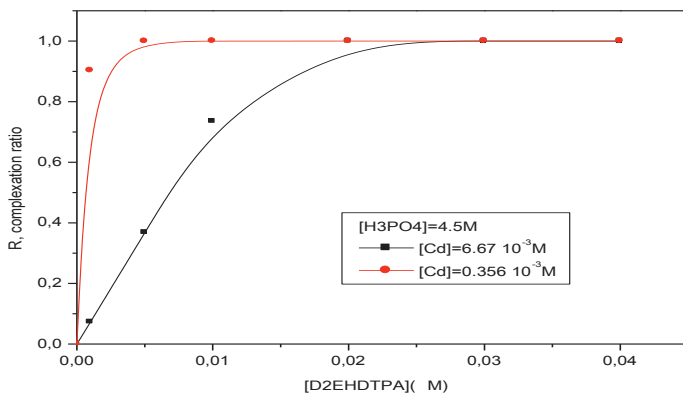


Figure 2. Effect of concentration of complexing agent on the report of complexation for different concentrations of the metal $[Cd^{2+}]$: $6.67 \cdot 10^{-3}M$, $0356 \cdot 10^{-3}$ and $[H_3PO_4]$: 4.5M

The effect of the initial concentration of phosphoric acid on R has also been investigated.

Figure 3 shows the effect of initial concentration of phosphoric acid on the report of complexation. Increasing the acidity of phosphoric acid, will decrease the ratio of complexation, and this for all concentrations of the complex. This can be explained by the fact that complex formation is favoured with increasing concentration of phosphoric acid so this can be used as a means to select the concentration of the acid which promotes the formation of the complex and this is in a good agreement with experimental results [8].

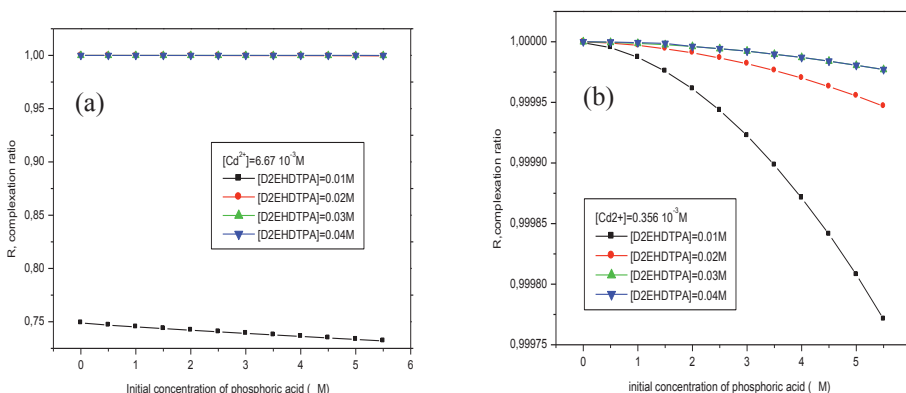


Figure 3. Effect of initial concentration of phosphoric acid on the report of complexation for different concentrations of the complex $[D_2EHDTPA]$: 0.01M, 0.02M, 0.03M, 0.04M and different concentrations of the metal: (a) $6.67 \cdot 10^{-3}M$ (b) $0356 \cdot 10^{-3}M$.

The amount of the complex remaining in the aqueous phase after separation has been calculated using the above approach and the experimental data reported in [5]. Applying the thermodynamic approach

described above, a huge matrix of interaction parameters has been obtained as shown in tables 1, 2 and 3 where all the values have been used to simulate the distribution of different species between the aqueous and the organic phases.

Table 1. UNIQUAC interaction parameters $a_{ij}(k)$.

	H_2O	Dodecane	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	H^+
H_2O	0	20.493	10.975	67.849	19.956	69.848	94.796
Dodecane	141.841	0	11.687	23.334	41.919	103.293	-117.273
H_3PO_4	-250.083	14.586	0	620.662	541.570	250.169	241.238
$H_2PO_4^-$	504.574	3908.235	8199.470	0	798.858	2412.628	250.182
HPO_4^{2-}	487.591	20.002	240.251	250.262	0	26.810	10.171
PO_4^{3-}	125.155	397.107	3526.921	793.463	250.178	0	313.063
H^+	2260.770	617.173	268.103	7006.548	250.082	-910.955	0
OH^-	445.543	49.016	248.831	59.728	250.153	250.178	992.039
$H_5P_2O_8$	301.800	229.192	298.116	540.576	480.502	730.803	560.199
$H_6P_2O_8$	150.113	110.035	801.851	250.474	133.164	855.629	465.566
Cd^{2+}	50.047	4096.730	25.009	601.154	800.983	174.346	58.467
HR	400.316	510.183	275.290	551.072	902.723	637.526	356.680
CdR_2	1319.01	610.198	24.928	911.733	601.097	25.038	10.011
SO_4^{2-}	39.946	250.082	981.436	310.560	401.753	2223.532	421.807

	OH^-	$H_5P_2O_8$	$H_6P_2O_8$	Cd^{2+}	HR	CdR_2	SO_4^{2-}
H_2O	35.923	71.848	12.973	72.849	12.973	2.993	28.942
Dodecane	240.628	3420.683	326.647	480.583	123.141	225.234	199.134
H_3PO_4	983.124	410.436	-215.223	602.155	511.651	404.616	58.467
$H_2PO_4^-$	3921.392	510.183	24.388	5.436	17.720	362.209	1237.699
HPO_4^{2-}	458.524	341.901	140.379	30.515	62.472	25.038	10.011
PO_4^{3-}	359.312	298.341	9811.444	3112.782	4016.845	213.253	4219.217
H^+	592.587	243.075	904.345	527.010	644.785	357.692	365.701
OH^-	0	904.031	191.197	-110.039	904.027	200.072	300.335
$H_5P_2O_8$	891.967	0	263.184	65.694	952.096	460.276	24.928
$H_6P_2O_8$	445.543	254.862	0	-620.662	510.536	1026.043	250.182
Cd^{2+}	501.570	305.138	891.954	0	280.274	250.169	250.183
HR	48.084	20.002	233.243	293.310	0	250.082	250.183
CdR_2	15.026	500.229	35.911	800.472	250.178		350.259
SO_4^{2-}	228.435	176.201	268.103	700.391	250.082	1000.058	0

Table 2. $\delta_{ij,m}$ parameters (k) for $m=H_2O$

	H_2O					
	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	H^+	OH^-
H_3PO_4	0	520.503	250.082	910.352	527.010	647.788
$H_2PO_4^-$	250.153	0	250.178	100.036	98.101	20.002
HPO_4^{2-}	300.118	60.017	0	50.018	30.004	560.199
PO_4^{3-}	150.113	1511.653	810.861	0	2553.121	136.168
H^+	250.169	29.934	914.043	410.436	0	25.009
OH^-	90.043	720.773	250.169	250.183	400.316	0
$H_5P_2O_8$	48.084	110.107	243.254	30.0149	250.082	250.183
$H_6P_2O_8$	25.038	10.011	15.026	500.229	35.911	800.472
Cd^{2+}	310.560	401.753	21.033	421.807	228.435	611.166
HR	250.083	910.352	527.010	64.124	37.322	365.701
CdR_2	250.178	100.036	94.096	110.107	110.039	20.015
SO_4^{2-}	60.017	50.018	30.004	560.199	90.032	227.142

H_2O						
	$H_5P_2O_8^-$	$H_6P_2O_8$	Cd^{2+}	HR	CdR_2	SO_4^{2-}
H_3PO_4	357.692	365.701	44.080	49.016	248.831	600.337
$H_2PO_4^-$	110.039	10.003	200.072	300.335	3024.928	229.192
HPO_4^{2-}	90.032	26.910	657.379	91.097	460.276	250.183
PO_4^{3-}	855.629	461.561	444.542	240.846	660.710	590.625
H^+	601.154	80.151	74.235	579.071	50.061	305.138
OH^-	510.183	241.252	551.072	902.723	36.841	356.680
$H_5P_2O_8^-$	0	1319.010	610.198	24.928	911.733	601.096
$H_6P_2O_8$	250.178	0	350.259	39.946	250.083	981.435
Cd^{2+}	268.103	700.391	0	250.083	100.013	59.969
HR	44.080	49.016	248.831	0	600.337	29.904
CdR_2	200.072	30.024	321.823	28.965	0	300.118
SO_4^{2-}	657.379	10.005	460.277	250.182	150.113	0

Table 3. $\delta_{ij,m}$ parameters (k) for m=dodecane

Dodecane						
	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	H^+	OH^-
H_3PO_4	0	110.035	-802.852	250.474	13.024	855.629
$H_2PO_4^-$	250.182	0	70.070	-556.763	987.010	99.853
HPO_4^{2-}	189.374	300.343	0	47.053	23.0263	14.0160
PO_4^{3-}	10.011	20.022	84.096	0	865.991	632.724
H^+	52.059	40.045	98.112	35.040	0	79.090
OH^-	423.484	368.421	269.308	248.284	321.367	0
$H_5P_2O_8^-$	47.053	23.026	14.016	159.182	32.036	36.041
$H_6P_2O_8$	84.096	24.928	150.113	110.035	801.851	250.474
Cd^{2+}	-620.662	580.614	104.619	260.194	420.467	2094.410
HR	101.115	20.002	3.003	4.004	5.005	6.006
CdR_2	660.710	590.625	250.169	29.934	914.042	410.436
SO_4^{2-}	50.060	1938.642	1889.343	1378.807	1689.193	2359.682

Dodecane						
	$H_5P_2O_8^-$	$H_6P_2O_8$	Cd^{2+}	HR	CdR_2	SO_4^{2-}
H_3PO_4	46.082	44.080	24.598	70.041	60.029	250.169
$H_2PO_4^-$	574.749	244.817	238.835	2388.344	106.532	1033.400
HPO_4^{2-}	159.182	32.036	36.041	1.001	147.168	12.013
PO_4^{3-}	95.108	14.016	45.051	250.286	74.084	15.017
H^+	100.114	20.022	45.051	30.034	80.091	156.178
OH^-	148.169	75.085	42.048	159.182	78.089	322.369
$H_5P_2O_8^-$	0	1.001	147.168	12.013	10.011	20.022
$H_6P_2O_8$	133.164	0	855.620	358.410	445.948	214.816
Cd^{2+}	25.009	15.557	0	147.366	347.998	59.468
HR	7.008	8.009	9.010	0	444.542	240.846
CdR_2	25.009	601.154	80.151	74.235	0	579.071
SO_4^{2-}	2456.991	218.750	4103.196	578.103	24.027	0

Table 4 presents a comparison between the values of fractions of solute in the two phases obtained from the complexation model and that obtained by the model balances (using equation UNIQUAQ modified the purpose of determining the activity coefficient).

Table 4.

Table 4. Comparison between the two calculation models

	Fraction obtained by the complexation model (f_1)	Fraction obtained by the equilibrium model(f_2)	Error %
X1	$2.7796018 \cdot 10^{-6}$	$2.6509272 \cdot 10^{-6}$	4.63
X2	$3.7509361 \cdot 10^{-3}$	$3.5189835 \cdot 10^{-3}$	6.18

With : X1 : metal fraction in the aqueous phase after equilibrium

X2 : fraction of the complex in the organic phase after equilibrium.

Error : error between the two models is given by

$$Error(\%) = \frac{|(f_1 - f_2)| * 100}{f_1}$$

4. Conclusion

Modeling of chemical equilibria was used to determine the fractions of the different species present in the solution of phosphoric acid. Process modeling of liquid-liquid extraction allowed the determination of interaction parameters and also checking the reliability of model developed in this study. In conclusion, this study should be seen as an attempt to model the liquid-liquid extraction starting from purely theoretical considerations of thermodynamics and mass transfer.

5. References

- [1] K. Nazri, A. Ghadiri, H. Babaie, Elimination of cadmium from wet process phosphoric acid with alamine 336, Minerals Engineering 18pp 1233-1238, 2005;
- [2] J.Stas, D. Pareau, A. Chesne, G. Durand, Extraction du cadmium par l'acide bis-2-ethylhexylphosphorique et étude de sa complexation par les ions phosphate, Bull Soc Chim Fr 127, pp 360-366, 1990 ;
- [3] A.Mellah, D.Benachour, The solvent extraction of zinc and cadmium from phosphoric acid solution by di-2-ethylhexyl phosphoric acid in kerosene diluents, Chemical Engineering and Processing 45, pp 684-690;
- [4] J.A.Devore, A simple numerical method for solving complex equilibria, J. Chem Educ, 65, pp 868-870, 1988;
- [5] M. Touati, M. Benna-Zayani, N.Kbir-Arighuib, M.Trabelsi-Ayadi, A.Buch, J.L. Grossiord, D.Pareau and M.Stambouli, Extraction of cadmium (II) from phosphoric acid media using the di(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid (D₂EHDTPA): Feasibility of a continuous Extraction-stripping process Hydrometallurgy, 95, pp135–140, 2009;
- [6] A.Bendada, A.Meniai, Modling of phosphoric acid by liquid-liquid extraction, Chem. Eng, 24, pp 1273-1280, 2001.
- [7] B.Sander, A.Fredenslund, P.Rasmussen, Calculation of vapor-liquid equilibria in nitric acid-water-nitrate salt systems using an extended UNIQUAC equation, Chemical Engineering Science, Vol.41, No.5, pp1185-1195, 1986.
- [8] Mohamed El Khaiary, Extraction of Al(III) from phosphoric acid by HDDNSA, Se parathion and Purification Technology 12, pp13-16 1997.

Abstract

The study presented in this thesis on modeling the purification of phosphoric acid by liquid-liquid extraction.

The developed model consists of two steps:

- The first step for modeling of chemical equilibrium and complexation process. A code has been developed and is tested by various systems for the purification of phosphoric acid contaminated with magnesium ions, cadmium, copper, zinc and lead, respectively. This model also allowed studying the effect of certain parameters on complexation (effect of concentration of the complexing agent and the effect of the acidity of the medium). The comparison between the calculated and experimental results for both systems allowed confirmed a good agreement.
- The second step for modeling physical balances using the UNIQUAC model (UNIversal QUAsiChemical) modified.

Chemical equilibrium modeling was used to determine the fractions of the different species present in the solution of phosphoric acid.

Modeling physical balances allowed the determination of interaction parameters of the one part and on the other hand the determination of the distribution of the complexes formed between the organic and aqueous phases.

In the end, this study should be seen as an attempt to model the liquid-liquid extraction starting from purely theoretical considerations of thermodynamics and mass transfer.

Keywords: Purification of phosphoric, acid extraction modeling, interaction parameters.

الملخص

الدراسة المنجزة في هذه المذكرة حول نمذجة تنقية حمض الفوسفوريك باستعمال الاستخلاص سائل سائل النمودج يضم خطوتان أساسيتان:

الخطوة الأولى تتعلق بنمذجة التوازنات الكيميائية و نظام التعقيد.

قد تم وضع برنامج حساب جرب عبر خمسة أنظمة مختلفة لتنقية حمض الفوسفوريك الملوث بايونات المغنيزيوم, الكاديوم, الحديد, الزنك و الرصاص.

هذا البرنامج سمح بدراسة تأثير بعض العوامل على عملية التعقيد (تأثير تركيز العامل المعقد و تأثير حموضة الوسط). المقارنة بين النتائج التجريبية و الحسابية سمح باستنتاج توافق جيد بينهما.

الخطوة الثانية تتعلق بنمذجة التوازنات الفيزيائية باستعمال نموذج UNIAUQC المعدل

نمذجة التوازنات الكيميائية سمحت بحساب تراكيز مختلف العناصر الموجودة في محلول حمض الفوسفوريك.

نمذجة التوازنات الفيزيائية سمحت بحساب معاملات الترابط من جهة و من جهة أخرى سمحت بتعيين توزيع المعقد الناتج بين كل من الطور المائي و العضوي.

في الأخير هذه الدراسة يمكن أن تعتبر محاولة لنمذجة الاستخلاص سائل سائل انطلاقا من فرضيات نظرية للتيرموديناميك و انتقال المادة.

الكلمات المفتاحية: تنقية حمض الفوسفوريك, نمذجة الاستخلاص, معاملات التفاعل.

Résumé

L'étude présentée dans cette thèse porte sur la modélisation de la purification de l'acide phosphorique par extraction liquide-liquide.

Le modèle développé comprend deux étapes :

- La première étape concernant la modélisation des équilibres chimiques et le processus de complexation.

Un code de calcul a été élaboré et testé par différents systèmes de purification de l'acide phosphorique contaminé par les ions du magnésium, cadmium, cuivre, zinc et du plomb. Ce modèle a permis aussi d'étudier l'effet de certains paramètres sur la complexation (la concentration du complexant et l'effet de l'acidité du milieu). La comparaison entre les résultats expérimentaux et calculés pour tous les systèmes a permis de confirmer une bonne concordance.

- La deuxième étape concernant la modélisation des équilibres physiques utilisant le modèle UNIQUAC (UNIversal QUAsiChemical) modifié.

La modélisation des équilibres chimiques a permis de déterminer les fractions des différentes espèces présentes dans la solution de l'acide phosphorique.

La modélisation des équilibres physiques a permis la détermination des paramètres d'interaction d'une part et d'autre part la détermination de la distribution des complexes formés entre les deux phases organique et aqueuse.

En fin, cette étude est considérée comme une tentative de la modélisation de l'extraction liquide-liquide partant de considérations purement théoriques de la thermodynamique et de transfert de matière.

Mots clés : Purification de l'acide phosphorique, modélisation de l'extraction, paramètres d'interaction.