

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHESCIENTIFIQUE

N° D'ORDRE:  
SERIE:

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'INGÉNIEUR  
DÉPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

THÈSE

En vue de l'obtention

DU DOCTORAT EN SCIENCES  
EN GENIE DES PROCEDES

Par

AHLEM BENDADA

ETUDE EXPÉRIMENTALE ET MODÉLISATION DE  
L'ELIMINATION DES CATIONS MÉTALLIQUES DE  
L'ACIDE PHOSPHORIQUE ISSU DU PROCÉDÉ  
HUMIDE. APPLICATION AUX CAS DE  
L'ALUMINIUM, LE FER ET LE CUIVRE

- Jury -

MR. M. BENCHEIKH – LEHOCINE	Professeur, Université de Constantine	Président
MR A.H. MENIAI	Professeur, Université de Constantine	Rapporteur
MR MALEK RASSOUL Y. EL HILO	Professeur, Centre Universitaire OEB	Examineur
MR. M. KADJA	Professeur, Université de Constantine	Examineur
MR. M. BOUHENGUEL	Maître de Conférences, Centre Universitaire OEB	Examineur

...../...../2005

## **REMERCIEMENTS**

Au terme de ce travail, je ne saurais exprimer suffisamment toute ma gratitude à mon encadreur le Professeur Meniai Abdeslam-Hassen. J'ai pu tout au long de ce travail de recherche bénéficier de sa grande compétence, mais également de ses encouragements et de ses précieux conseils qui m'ont permis de mener à bien cette étude.

Je tiens aussi à remercier Professeur Bencheikh Lehocine Mossaab qui a bien voulu s'intéresser à ce travail et me faire l'honneur de présider le jury.

Je remercie également le Professeur Malek Rassoul Yacine El Hilo et le Docteur Bouhenguel Mustapha du Centre Universitaire Larbi Ben M'Hidi d'Oum El Bouaghi ainsi que le Professeur Kadja Mahfoud de l'Université de Constantine d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail et particulièrement ma famille et l'équipe du Laboratoire de l'Ingénierie des Procédés de l'Environnement "LIPE".

## **SOMMAIRE**

### **REMERCIEMENTS**

### **LISTE DES FIGURES (i)**

### **LISTE DES TABLEAUX**

### **NOMENCLATURE (i)**

### **INTRODUCTION GENERALE 01**

1 Composition de la roche du phosphate 01

2 Le procédé humide 03

2.1 Description du procédé 03

2.2 Les impuretés 05

3 Objectif du travail 07

4 Arrangement de la thèse 08

### **CHAPITRE I : DIFFERENTES TECHNIQUES DE PURIFICATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE 09**

1.1 Adsorption 09

1.2 Les résines échangeuses d'ions 10

1.3 La flottation 13

1.4 La précipitation chimique 13

1.5 La fixation biologique 14

1.6 L'électrolyse 14

1.7 La réduction 15

1.8 L'extraction liquide – liquide	16
1.8.1 L'extraction liquide – liquide en chimie analytique	17

## **CHAPITRE II: APPLICATION DE L'EXTRACTION LIQUIDE – LIQUIDE A LA PURIFICATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE**

20

2.1 Extraction de l'acide phosphorique des systèmes aqueux	20
2.1.1 Elimination des cations métalliques issus du procédé humide	21
2.1.1a Elimination de l'uranium	21
2.1.1b Elimination du cadmium	25
2.2 Procédés d'extraction par formation de complexes	30
2.2.1 Elimination du fer	30
2.2.2 Elimination de l'aluminium	31
2.2.3 Elimination du cadmium	31
2.3 Modélisation	32

## **CHAPITRE III : DESCRIPTION DU SYSTEME ET PROCEDURE EXPERIMENTALE**

3.1 Description du système	33
3.1.1 Extraction des ions de cuivre	33
3.1.1a Les produits chimiques	33
3.1.1b Procédure expérimentale	34
3.1.2 Extraction des ions d'aluminium et de fer	35
3.2 Description du principe général du processus d'extraction des cations métalliques	35

## **CHAPITRE IV : MODELISATION DE LA PURIFICATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE**

38

4.1 Modélisation du processus de complexation des cations métalliques	38
4.1.1 Les différents équilibres chimiques	39
4.1.2 Les réactions de complexation	40
4.1.3 Modèles de calcul de la composition d'un système en équilibre chimique	40

4.1.3a Premier modèle de calcul de la composition du système	41
4.1.3b Deuxième modèle de calcul de la composition du système	44
4.2 Modélisation du processus d'extraction liquide – liquide	48
4.2.1 Généralités thermodynamiques	48
4.2.1a Le modèle UNIQUAC	50
4.2.1b Estimation des paramètres d'interaction	54
4.2.2 Algorithme de calcul des équilibres de phases liquide – liquide	57
<b>CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION</b>	<b>59</b>
5.1 Equilibres chimiques et processus de complexation	59
5.1.1 Effet de la concentration du ligand sur le rapport de complexation	59
5.1.1a Contamination avec $Al^{3+}$	59
5.1.1b Contamination avec $Fe^{3+}$	62
5.1.1c Contamination avec $Cu^{2+}$	64
5.2 Effet de la concentration de l'acide phosphorique sur le rapport de complexation	66
5.3 Effet du pH sur le rapport de complexation	70
5.3.1 Cas de l'aluminium	70
5.3.2 Cas du fer	71
5.3.3 Cas du cuivre	72
5.4 Extraction des cations métalliques	73
5.4.1 Extraction des ions d'aluminium	73
5.4.2 Extraction des ions de fer	74
5.4.3 Extraction des ions de cuivre	76
5.5 Extraction simultanée des ions de fer et d'aluminium	77
5.6 Les paramètres d'interaction	80
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>89</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>91</b>
<b>TRAVAUX PUBLIES</b>	

## LISTE DES FIGURES

## INTRODUCTION

**Figure 1:** schéma d'un procédé humide typique 04

## CHAPITRE I

**Figure 2.1:** rapport de distribution pour l'extraction du Cd par différents solvants 25  
( $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5=28\%$ ,  $\text{KCl}=100\text{g/L}$ ,  $\text{Cd}=60\text{ mg/L}$ , solvant = 0.5 mole/L)

**Figure 2.2:** Effet de la température sur l'extraction du Cd de l'acide phosphorique 26  
( $\text{P}_2\text{O}_5=28\%$ ,  $\text{KCl}=100\text{g/L}$ ,  $\text{Cd}=60\text{ mg/L}$ ,  $[\text{TOPO}]=0.5\text{ mole/L}$ ,  $\text{O/A}=1$ )

**Figure 2.3:** Effet de l'ion du chlore sur l'extraction du Cd de l'acide phosphorique 26  
( $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5=28\%$ ,  $\text{Cd}=60\text{ mg/L}$ ,  $[\text{TOPO}]=0.5\text{ mole/L}$ ,  $\text{O/A}=1$ )

**Figure 2.4:** Effet de la concentration du solvant sur l'extraction du Cd de l'acide phosphorique 27  
( $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5=28\%$ ,  $\text{KCl}=100\text{ mole/L}$ ,  $\text{Cd}=60\text{ mg/L}$ ,  $\text{O/A}=1$ )

**Figure 2.5:** Effet de la concentration de l'acide phosphorique sur l'extraction du Cd 27  
( $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5=28\%$ ,  $\text{KCl}=100\text{ mole/L}$ ,  $\text{Cd}=60\text{ mg/L}$ ,  $[\text{TOPO}]=0.5\text{ mole/L}$ ,  $\text{O/A}=1$ )

**Figure 2.6:** Effet de la concentration du cadmium sur l'extraction du Cd de l'acide phosphorique 28  
( $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5=28\%$ ,  $\text{KCl}=100\text{ mole/L}$ ,  $[\text{TOPO}]=0.5\text{ mole/L}$ )

**Figure 2.7:** Isotherme d'extraction du Cd de l'acide phosphorique 28  
( $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5=28\%$ ,  $[\text{Cd}]=60\text{mg/L}$ ,  $\text{KCl}=100\text{ mole/L}$ ,  $[\text{TOPO}]=0.5\text{ mole/L}$ )

**Figure 2.8:** Isotherme d'extraction du Cd de l'acide phosphorique 29  
( $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5=28\%$ ,  $[\text{Cd}]=60\text{mg/L}$ ,  $\text{KCl}=6\text{ g/L}$ ,  $[\text{TOPO}]=0.5\text{ mole/L}$ )

**Figure 2.9:** Isotherme d'extraction du Cd de l'acide phosphorique 29  
( $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5=28\%$ ,  $[\text{Cd}]=60\text{mg/L}$ ,  $\text{KCl}=0\text{ g/L}$ ,  $[\text{TOPO}]=0.5\text{ mole/L}$ )

## CHAPITRE III

**Figure 3.1:** Etapes de purification de l'acide phosphorique par extraction liquide – liquide 36

## CHAPITRE IV

**Figure 4.1:** Organigramme du programme basé sur le 1<sup>er</sup> modèle 44

**Figure 4.2:** Organigramme du programme basé sur le 2<sup>ème</sup> modèle 48

<b>Figure 4.3:</b> Organigramme du programme de calcul des paramètres d'interaction	57
<b>Figure 4.4:</b> Organigramme du programme de calcul de l'équilibre des phases	58

## CHAPITRE V

### Contamination avec l'ion $Al^{3+}$

<b>Figure 5.1:</b> Effet de la concentration du ligand sur le rapport de complexation - 1 <sup>er</sup> modèle	60
<b>Figure 5.2:</b> Effet de la concentration du ligand sur le rapport de complexation - 2 <sup>ème</sup> modèle	61
<b>Figure 5.3 :</b> Comparaison entre les deux modèles de calcul et les valeurs expérimentales	61

### Contamination avec l'ion $Fe^{3+}$

<b>Figure 5.4:</b> Effet de la concentration du ligand sur les rapports de complexation $R_1$ et $R_2$ - 1 <sup>er</sup> modèle	62
<b>Figure 5.5:</b> Effet de la concentration du ligand sur les rapports de complexation $R_2$ et $R_3$ - 1 <sup>er</sup> modèle	63
<b>Figure 5.6 :</b> Comparaison entre les deux modèles de calcul.	64

### Contamination avec l'ion $Cu^{2+}$

<b>Figure 5.7:</b> Effet de la concentration du ligand sur le rapport de complexation - 1 <sup>er</sup> modèle	65
<b>Figure 5.8:</b> Effet de la concentration du ligand sur le rapport de complexation - 2 <sup>ème</sup> modèle	65
<b>Figure 5.9 :</b> Comparaison entre les deux modèles de calcul et les valeurs expérimentales	66

### Contamination avec l'ion $Al^{3+}$

<b>Figure 5.10 :</b> Effet de la concentration de l'acide phosphorique sur le rapport de complexation	67
--	----

### Contamination avec l'ion $Fe^{3+}$

<b>Figure 5.11 :</b> Effet de la concentration de l'acide phosphorique sur le rapport de complexation $R_1$	68
<b>Figure 5.12 :</b> Effet de la concentration de l'acide phosphorique sur le rapport de complexation $R_2$	68
<b>Figure 5.13 :</b> Effet de la concentration de l'acide phosphorique sur le rapport de complexation $R_3$	69

**Contamination avec l'ion  $\text{Cu}^{2+}$** 

**Figure 5.14 :** Effet de la concentration de l'acide phosphorique sur le rapport de complexation 70

**Contamination avec l'ion  $\text{Al}^{3+}$** 

**Figure 5.15 :** Effet du pH sur le rapport de complexation 71

**Contamination avec l'ion  $\text{Fe}^{3+}$** 

**Figure 5.16 :** Effet du pH sur le rapport de complexation  $R_1$  71

**Figure 5.17 :** Effet du pH sur le rapport de complexation  $R_2$  72

**Contamination avec l'ion  $\text{Cu}^{2+}$** 

**Figure 5.18 :** Effet du pH sur le rapport de complexation 72

**Contamination avec l'ion  $\text{Al}^{3+}$** 

**Figure 5.19:** Courbe de distribution de  $\text{Al(DDNSA)}_3$  entre les deux phases en équilibre 73

**Figure 5.20:** Comparaison entre les courbes calculée et expérimentale de distribution de  $\text{Al(DDNSA)}_3$  entre les deux phases en équilibre 74

**Contamination avec l'ion  $\text{Fe}^{3+}$** 

**Figure 5.21:** Comparaison entre les courbes calculée et expérimentale de distribution de  $\text{FeR}_3\cdot\text{HR}$  entre les deux phases en équilibre 75

**Figure 5.22:** Comparaison entre les courbes calculée et expérimentale de distribution de  $\text{FeHPO}_4\text{R}\cdot 8\text{HR}$  entre les deux phases en équilibre 75

**Contamination avec l'ion  $\text{Cu}^{2+}$** 

**Figure 5.23:** Courbe de distribution de  $\text{CuL}_2$  entre les deux phases en équilibre 76

**Figure 5.24:** Comparaison entre les courbes calculée et expérimentale de distribution de  $\text{CuL}_2$  entre les deux phases en équilibre 77

**Figure 5.25:** Effet de la présence des ions  $\text{Al}^{3+}$  sur l'extraction de  $\text{FeR}_3\cdot\text{HR}$  78

**Figure 5.26:** Effet de la présence des ions  $\text{Al}^{3+}$  sur l'extraction de  $\text{FeHPO}_4\text{R}\cdot 8\text{HR}$  79

**Figure 5.27:** Effet de la présence des ions  $\text{Fe}^{3+}$  sur l'extraction de  $\text{Al(DDNSA)}_3$  79

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1</b> : Pourcentages massiques de certains éléments dans différentes roches de phosphates	02
<b>Tableau 2a</b> : Composition de l'acide phosphorique issu de la roche d'Algérie	06
<b>Tableau 2b</b> : Composition de la solution d'acide phosphorique issue de la roche de Tunisie	06
<b>Tableau 5.1</b> : Paramètres d'interaction de références $a_{ij}^*(K)$ - Cas de l'aluminium -	80
<b>Tableau 5.2</b> : Paramètres $\delta_{ij,m}(K)$ - Cas de l'aluminium -	81
<b>Tableau 5.3</b> : Paramètres d'interaction de références $a_{ij}^*(K)$ - Cas du fer -	83
<b>Tableau 5.4</b> : Paramètres $\delta_{ij,m}(K)$ - Cas du fer -	84
<b>Tableau 5.5</b> : Paramètres d'interaction de références $a_{ij}^*(K)$ - Cas du cuivre -	85
<b>Tableau 5.6</b> : Paramètres $\delta_{ij,m}(K)$ - Cas du cuivre -	86
<b>Tableau 5.7</b> : Les paramètres de volume ( $r_k$ ) et de l'aire de surface ( $q_k$ )	88

**NOMENCLATURE****Lettres latines**

**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<sub>m</sub>** : Masse molaire du solvant m

**n** : nombre de mole

**N** : Nombre de composants

**P** : Pression

**P<sub>i</sub>, P\*, P\*\*, P<sub>h</sub>,  $\bar{P}$**  : Sommets du simplexe

**q** : L'aire de surface

**r** : L'aire de volume

**R** : Constante des gaz parfaits

**SD** : Déviation standard

**t, T** : Températures

**u** : Paramètre d'énergie d'interaction

**x<sub>i</sub>** : Fraction molaire de l'espèce i

**y<sub>i</sub>** : Proportion de l'espèce i

**z** : Paramètre de l'UNIQUAC

**Z<sub>i</sub>** : Nombre de charge de l'ion i

**Lettres grecque**

**a** : Paramètre de simplexe

$b$  : Paramètre de simplexe  
 $D$  : Pas de concentration  
 $g$  : Paramètre de simplexe  
 $g_i$  : Coefficient d'activité du composant  $i$   
 $g_i^*$  : Coefficient d'activité non-symétrique du composant  $i$   
 $d_{ij,m}$  : paramètre d'interaction  
 $q_i$  : Fraction de l'aire de surface du composant  $i$   
 $m_i$  : Potentiel chimique  
 $f_i$  : Fraction de l'aire de volume du composant  $i$   
 $\chi$  : Constante diélectrique

**Indices**

$C$  : Combinatoire  
 $D-H$  : Debye-Huckel  
 $ion$  : ion  
 $sol$  : solvant  
 $t$  : total  
 $R$  : résiduaire  
 $UNI$  : INIQUAC  
 $W$  : eau

**Exposants**

$i$  : itération  $i$   
 $C$  : Combinatoire  
 $DH$  : Debye-Hucke  
 $E$  : Propriété d'excès  
 $E^*$  : Propriété d'excès unsymétrique  
 $R$  : résiduaire  
 $^\circ,^*$  : état de référence  
 $\infty$  : à une dilution infinie

# *INTRODUCTION GENERALE*

## **INTRODUCTION GENERALE**

L'acide phosphorique est un composé chimique qui présente une grande importance au niveau industriel car il intervient dans de nombreuses applications telles que la fabrication des engrais phosphatés, les traitements de surfaces métalliques, les synthèses organiques, la fabrication des détergents, dans les industries alimentaires, etc.

L'acide phosphorique est essentiellement obtenu à partir de la roche de phosphate. Généralement il peut être produit selon deux voies principales. La première est connue comme étant le procédé humide (WPA, Wet process Phosphoric Acid). Elle consiste en l'attaque de la roche de phosphate par un acide fort, le plus souvent l'acide sulfurique. La deuxième voie est 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.

Cependant le premier procédé (procédé humide) est le plus fréquemment utilisé et ce malgré le fait qu'il présente certains inconvénients. En effet l'acide phosphorique obtenu renferme inévitablement la majorité des impuretés préalablement présentes dans le minerai (roche de phosphate). Les contaminants sont principalement des cations de métaux lourds et certains éléments radioactifs, dépendant de la nature de la roche utilisée. D'autres problèmes pratiques surgissent au cours du processus de production de l'acide et sont surtout dus à la nature des composés chimiques intervenants.

De par son importance dans cette étude, le processus de production est décrit plus en détail dans les sections suivantes. Cependant, avant de présenter cette description il est peut être utile d'avoir une idée sur la composition typique de la roche de phosphate.

### **1 Composition de la roche de phosphate**

La roche de phosphate peut être de deux types différents: sédimentaire ou d'origine volcanique, tous les deux associés avec un grand nombre d'impuretés.

Les minerais sédimentaires ont des couches relativement homogènes bien que chacune d'elles a ces propres caractéristiques. Le taux d'impuretés dans les phosphates sédimentaires

dépend des conditions spécifiques locales, qui sont comme même très similaires. Comparer aux phosphates d'origine volcanique, les phosphates sédimentaires contiennent plus de carbonates, de fluorures et souvent plus d'aluminium et de fer. Etant poreux, les phosphates sédimentaires offrent une plus grande aire pour les réactions chimiques. La majorité des minerais sédimentaires contiennent des matières organiques qui peuvent générer des mousses durant la production de l'acide [1].

D'autre part, les phosphates d'origine volcanique diffèrent non seulement entre eux, mais aussi ils peuvent être différents dans la même mine.

D'autres types de phosphates de moindre importance, existent aussi tels que les phosphates métamorphiques qui sont une forme intermédiaire de phosphate et sont plus complexes. Ce sont généralement des roches sédimentaires qui ont subi des altérations dues à la température et la pression, donnant lieu à une recristallisation. A cause de leur origine sédimentaire, ils contiennent les mêmes impuretés que les phosphates sédimentaires.

Les phosphates calcinés sont aussi une autre forme de phosphate, souvent de nature sédimentaires et ayant subi un métamorphisme artificiel par chauffage, éliminant ainsi certains composés indésirables tels que le dioxyde de carbone et d'autres organiques. La calcination affecte la réactivité du phosphate et fait promouvoir la formation de sulfures qui peuvent engendrer une corrosion assez importante dans la section de réaction.

Le tableau 1 présente les pourcentages massiques de certains éléments présents dans des roches issues de mines de différentes régions à travers le monde et ce pour les deux types, sédimentaire et d'origine volcanique. D'après le tableau, il peut être constaté que les roches de phosphate de type volcanique contiennent plus d'acide phosphorique que celles de nature sédimentaire.

**Tableau 1 :** Pourcentage massique de certains éléments dans différentes roches de phosphate [1]

Roche de phosphate	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	CO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
<b>Sédimentaire</b>						
Floride (USA)	31.3	3.6	3.7	5.6	1.3	0.5
Khouribga (Maroc)	32.9	4.1	4.8	2.0	0.4	0.3
El Hassa (Jordanie)	32.8	3.7	4.7	1.6	0.5	0.4
Abou Tartur (Egypte)	30.0	3.1	2.8	2.1	1.5	1.0
Kneifiss (Syrie)	32.8	4.0	3.9	1.2	0.1	0.20

Hong He Zhou (Chine)	31.9	3.1	-	14.7	1.35	0.35
<b>Origine volcanique</b>						
Palfos 80M (Afrique du sud)	36.5	2.2	4.2	0.71	0.06	1.49
Palfos 88S (Afrique du sud)	40.2	2.38	1.3	0.45	0.05	0.53
Palfos 88I (Afrique du sud)	39.9	2.35	1.0	1.0	0.35	0.51

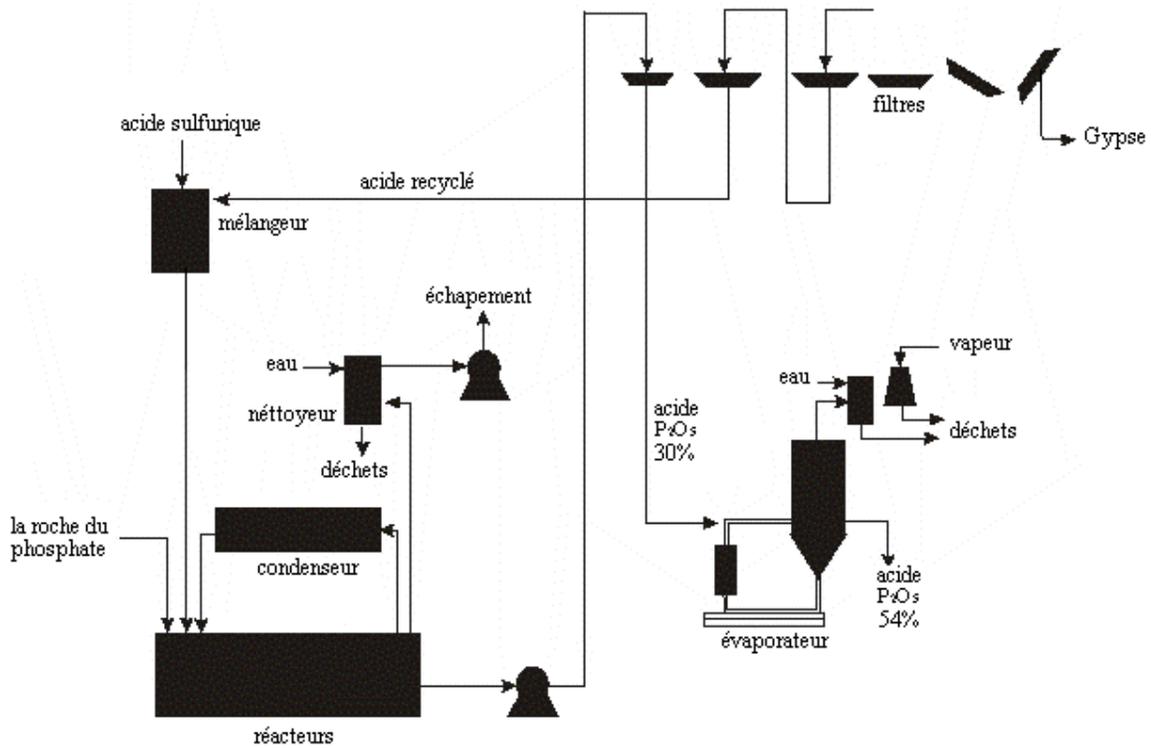
## 2 Le Procédé humide

### 2.1 Description du procédé

Le procédé humide utilisé pour la production de l'acide phosphorique comporte trois étapes principales [1]:

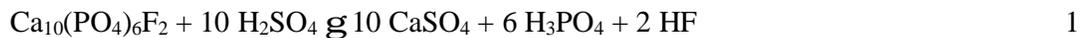
- Acidulation ou attaque de la roche de phosphate par l'acide sulfurique. Il faut noter que dans certains procédés l'attaque est réalisée en utilisant les acides hydrochloriques ou nitriques. Cependant l'acide sulfurique est le plus couramment utilisé. La composition et la pureté de l'acide phosphorique dépendent de la composition de la roche ainsi que de la nature de l'acide utilisé;
- Filtration pour séparer les solides, particulièrement le phosphgypse, de l'acide (30%  $P_2O_5$ );
- Concentration, par évaporation, de l'acide filtré pour engendrer une solution de concentration variant entre 52 et 54% en masse de  $P_2O_5$ .

Ces trois étapes sont montrées par le schéma du procédé présenté dans la figure 1, comme suit:



**Figure 1** : schéma typique du procédé humide [1]

Pour bien suivre ce procédé ainsi que l'origine des impuretés trouvées dans l'acide, il est nécessaire de connaître les réactions chimiques qui ont lieu durant ces étapes. La réaction globale qui a lieu entre la fluoroapatite et l'acide sulfurique est exprimée comme suit:



A son tour le fluorure d'hydrogène réagit avec de la silice active présente pour former le tétrafluorure de silicone selon la réaction suivante:



Le  $\text{SiF}_4$  peut se volatiliser ou subir une hydrolyse pour donner l'acide fluosilicique, selon la réaction suivante:



Le fluor peut aussi former des composés insolubles tels que le  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  et le  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  qui précipitent du système. Les composés fluorés peuvent aussi subir d'autres réactions avec d'autres espèces présentes.

L'acide sulfurique réagit aussi avec les oxydes des métaux lourds présents, pratiquement dans toute roche de phosphate. A titre d'exemple, les cas du fer et de l'aluminium peuvent être exprimés comme suit:



## 2.2 Les impuretés

D'après la section précédente, il apparaît clairement que la roche de phosphate est la principale source des impuretés dissoutes ou en suspension, de l'acide phosphorique issu du procédé humide. Différents facteurs contribuant à la contamination de l'acide phosphorique peuvent intervenir, et où les principales sources sont décrites comme suit:

- Contamination par le chlore: l'ion de chlore dans l'acide phosphorique provient essentiellement du minerai de phosphate où il est présent comme chlorure métallique alcalin tel que NaCl. Il est éliminé par lavage avec de l'eau. Le chlore peut aussi se trouver dans l'apatite elle-même, sous forme de sel insoluble dans l'eau ou comme un oxychlorure formé durant la calcination de la roche de phosphate.
- Contamination par le fluor: le composé fluoré  $\text{CaF}_2$  de la fluoroapatite de la roche de phosphate réagit avec l'acide sulfurique durant l'étape d'acidulation pour produire l'acide hydrofluorique qui peut donner des ions  $\text{HF}_2^-$  et  $\text{F}^-$ , dépendant de l'activité de l'ion d'hydrogène de la solution selon les équilibres suivants:



Certains composés métalliques dissous contribuent à la formation de complexes métalliques fluorés qui sont totalement ou partiellement solubles. Par exemple les composés d'aluminium forment des complexes de fluorure d'aluminium tels que  $(\text{AlF}_6)^{3-}$ , qui sont des acides solubles. D'autres réactions permettent la formation des complexes métalliques fluorés avec  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$ , qui sont partiellement solubles

Il faut aussi noter que les impuretés peuvent être introduites durant le procédé de fabrication, tel que par exemple, les ions  $\text{Cl}^-$  amenés par l'eau de lavage qui peut être l'eau de mer. L'acide sulfurique obtenu des industries hydrométallurgiques peut lui aussi introduire des impuretés additionnelles.

Finalement, à travers cette description du procédé de fabrication de l'acide phosphorique, il peut être constatée que sa purification est une opération assez complexe. Ceci est surtout expliqué par la présence ou la formation, durant le procédé, d'espèces qui doivent impérativement être éliminées.

A titre d'illustration la composition de l'acide phosphorique issu du procédé humide, après attaque à l'acide sulfurique, des roches de phosphates extraites de certaines mines algériennes et tunisiennes, est montrée dans les tableaux 2a & b, comme suit:

**Tableau 2a:** Composition de l'acide phosphorique issue de la roche d'Algérie [2]

Elément (ppm)	Phosphate	Acide 29% $P_2O_5$
Hg	80.01	9
Cu	50.03	26
Pb	80.11	18
Zn	180.02	87
As	10.09	4.59
Mn	9.29	3.6
Cr	134	31.33
V	47.50	30.41
Cd	6.75	3.58

**Tableau 2b** Composition de la solution d'acide phosphorique issue de la roche de Tunisie [3]

Elément (ppm)	Acide 28% $P_2O_5$	Acide 54% $P_2O_5$
Sr	40	2
Hg	5	10
Cu	1	2
Ti	24	67
Pb	2	2
Zn	123	238
As	43	82
Ni	10	38
Mn	16	36
Cr	137	396
V	38	79

Th	4	10
Cd	25	38

Toutes ces espèces métalliques, peuvent être présentes, par exemple, dans les phosphates utilisés comme fertilisants qui, par conséquent, présentent une source assez importante de la pollution des sols et des ressources en eau.

### 3 Objectifs du travail

D'après les sections suivantes, il peut être constaté que les métaux lourds sont naturellement présents dans notre environnement. On en trouve partout dans le sol, dans l'eau, dans les aliments et même dans le corps humain. Cependant à partir d'une certaine concentration, ils deviennent nocifs surtout pour les êtres vivants. Par conséquent les problèmes inhérents au déversement des métaux lourds tels que le cadmium, le plomb, le mercure, le zinc, l'arsenic etc., dans l'environnement ont toujours été une préoccupation pour les pouvoirs publics et donc aussi pour les chercheurs qui sont interpellés à trouver des solutions. La majorité de ces espèces (métaux lourds) présentent un certain nombre de propriétés plus ou moins communes, qui les rendent dangereuses pour les trois raisons principales suivantes [4] :

- Les métaux lourds sont non biodégradables au cours du temps.
- Ils sont toxiques à de très faibles concentrations.
- Ils ont tendance à s'accumuler dans les systèmes vivants.

Comme mentionné auparavant la solution de l'acide phosphorique issue de l'attaque de la roche de phosphate par de l'acide sulfurique, contient inévitablement des impuretés, particulièrement des espèces métalliques où certaines tels que le cadmium doivent impérativement être éliminées, car présentant des dangers directs sur l'environnement, entre autres.

Le problème de la purification de l'acide phosphorique a été traité ces dernières années par diverses méthodes et techniques et où l'extraction liquide-liquide occupe une place prépondérante. La majorité de ces techniques sont fondées sur des approches expérimentales. D'où l'intérêt d'une modélisation du processus, qui devrait permettre une application plus étendue à d'autres procédés de purification similaires. Le modèle développé dans cette étude associe les principes fondamentaux d'équilibres chimiques (réactions de dissociations faisant intervenir les différentes espèces présentes dans le système) et physiques (équilibres de phases). Comme systèmes d'étude on a considéré la contamination de l'acide phosphorique par les ions

d'aluminium, de fer et de cuivre. L'étude expérimentale de la purification de l'acide phosphorique des ions de fer et d'aluminium étant déjà faite et rapportée dans la littérature [5-6], on s'est donc limité à expérimenter uniquement le cas de l'élimination du cuivre.

#### **4 Arrangement de la thèse**

La thèse démarre par cette introduction générale qui est surtout destinée à décrire et exposer le problème considéré, donner une idée sur son importance et préciser l'objectif de cette étude;

Le premier chapitre présente une description des différentes méthodes de séparation qui peuvent éventuellement être utilisées pour l'élimination des espèces contaminantes se trouvant dans l'acide phosphorique. Une attention particulière est accordée à la technique d'extraction liquide-liquide, à cause de son intérêt dans cette étude;

Le deuxième chapitre est une revue bibliographique de certains travaux de nature surtout expérimentale, concernant la purification de l'acide phosphorique contaminé par différentes espèces métalliques, utilisant la technique d'extraction liquide-liquide;

Le troisième chapitre comporte deux parties. La première est une description du protocole expérimental adopté pour l'étude de l'extraction des ions de cuivre contenus dans des solutions d'acide phosphorique synthétisé. La deuxième partie les différentes étapes du processus adopté pour la purification de l'acide phosphorique sont montrées avec une identification de tous les constituants intervenants dans le système ainsi que toutes les réactions chimiques mises en jeu;

Le quatrième chapitre concerne la modélisation du processus de purification de l'acide phosphorique, se basant sur les principes d'équilibres chimiques et physiques et de transfert de matière;

Le cinquième chapitre présente tous les résultats, expérimentaux et issus de la modélisation ainsi que leur discussion;

Une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que des recommandations futures pour une éventuelle amélioration.

# *CHAPITRE I*

## *DIFFERENTES TECHNIQUES DE PURIFICATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE*

## **CHAPITRE I**

### **DIFFERENTES TECHNIQUES DE PURIFICATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE**

Ce chapitre présente les différentes techniques de séparation les plus fréquemment utilisées même à l'échelle industrielle. Elles sont décrites et discutées en insistant particulièrement sur l'extraction liquide-liquide qui est l'objet de ce travail. Une discussion de l'utilisation et l'application de cette méthode à la résolution d'un problème réel tel que celui concernant la purification de l'acide phosphorique par élimination des métaux lourds, est incluse dans le chapitre suivant pour montrer encore plus son utilité et son importance.

Généralement les différentes méthodes actuellement utilisées pour le traitement des rejets liquides ou même la purification de certains composés tels que l'acide phosphorique produit à partir du procédé humide, dans le but d'une élimination des métaux lourds présents, incluent entre autres, l'adsorption, l'électrolyse, la solubilisation, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions etc., ainsi que l'extraction liquide-liquide.

#### **1.1 Adsorption**

L'adsorption caractérise l'aptitude de certains matériaux, une fois mis en contact avec un système fluide (phase liquide ou gazeuse), à fixer à leur surface des molécules de ce dernier. Il s'agit donc d'un transfert de masse de la phase liquide ou gazeuse vers la surface solide suivi d'une adhésion à celle-ci par l'intermédiaire de liaisons physiques de type van der Waals auxquelles s'ajoutent des liaisons purement chimiques. Ceci explique qu'aucune loi ne s'est avérée

complète au point de permettre de prévoir, à priori, les affinités relatives d'un matériau avec une autre substance [7].

Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'atteinte d'un équilibre auquel correspond une concentration du soluté dite d'équilibre. La quantité du soluté adsorbée est donc liée à la concentration résiduelle du soluté d'où la notion d'efficacité d'un traitement par adsorption. En général cette dernière peut être examinée pour différents supports tels que les charbons actifs par exemple, en faisant des tests discontinus (Batch) qui permettent d'estimer les concentrations résiduelles du polluant pouvant être atteintes.

De façon générale, les composés ayant un caractère ionique sont plus difficiles à être adsorbés, comparativement aux molécules non dissociées.

Comme exemple d'adsorbants on peut citer les charbons actifs qui sont assez fréquemment utilisés. Ils sont fabriqués à partir de divers matériaux tels que le bois, charbons bitumeux, lignite et certains résidus du pétrole. Pour chaque application spécifique, il faut sélectionner le type de charbon actif le plus approprié car ces derniers ont des propriétés qui dépendent du mode d'activation et de la nature de la matière utilisée [8]. Comme autres applications pour cette méthode, on peut citer, à titre d'exemple, le fractionnement des mélanges liquides, le traitement des solutions diluées, la récupération des solvants, etc.

A titre d'illustration et concernant toujours la purification de l'acide phosphorique, cette technique a été surtout utilisée pour l'élimination de la matière organique contenue dans ce dernier. En effet la présence de cette matière organique peut affecter d'une façon importante, la récupération par extraction de l'uranium qui est présent dans l'acide à des concentrations variant de 60 à 100mg/l [9]. La matière organique réagit avec les solvants organiques pour former des mousses assez stables qui gênent considérablement les transferts de matière entre les phases aqueuse et organique [9].

Par exemple l'acide produit par l'unité de production des fertilisants d'Annaba (ASMIDAL), la matière organique se trouve sous forme d'une suspension colloïdale et sous forme soluble [9]. Les organiques colloïdaux se coagulent et se déposent avec une précipitation de gypse avec le temps, tandis que la partie soluble reste en solution.

## **1.2 Les résines échangeuses d'ions**

Les échangeurs d'ions sont des substances granulaires insolubles, comportant dans leur structure moléculaire des radicaux acides ou basiques susceptibles de permuter, sans modification

apparente de leur aspect physique et sans altération ou solubilisation, des ions positifs ou négatifs, fixés sur ces radicaux, contre des ions de même signe se trouvant en solution dans le liquide qui est en contact. Cette permutation appelée échange d'ions permet de modifier la composition ionique du liquide objet du traitement, sans modification du nombre total d'ions existant dans ce liquide au début de l'échange.

L'échange d'ions est à la base d'un grand nombre de procédés chimiques qui peuvent être classés selon les trois catégories principales suivantes:

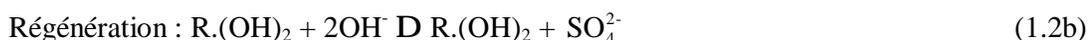
- Substitution: un ion tel que celui du cuivre est récupéré dans la solution et remplacé par un autre de moindre valeur. De façon analogue, un ion nocif tel que celui du cyanure peut être retiré de la solution et remplacé par un autre moins dangereux.
- Séparation: une solution contenant un certain nombre d'ions différents (par exemple  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ , tous sous forme de chlorures) est passée au travers d'une colonne de billes de résine. Les ions sont séparés et émergent par ordre croissant d'affinité pour la résine.
- Elimination: en utilisant une combinaison de résine cationique (sous forme  $\text{H}^+$ ) et d'échangeurs anioniques (sous forme  $\text{OH}^-$ ) tous les ions sont enlevés et remplacés par de l'eau ( $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ). La solution est ainsi déminéralisée et ceci est en réalité une variante particulière de la substitution.

Les échangeurs d'ions ont d'abord été des terres naturelles, puis des composés synthétiques, minéraux (silice, alginates), et organiques. Ces derniers étant presque exclusivement employés actuellement sous le nom de résine, terme qui a été généralisé à tort pour désigner l'ensemble des échangeurs. Lorsque la résine est épuisée, elle est régénérée par une solution concentrée de l'ion préalablement permuté selon les cas et schémas cinétiques suivants:

Pour un échangeur cationique [8] :



Pour un échangeur anionique :



Si le liquide à traiter est mis en contact statique avec l'échangeur, la réaction de l'échange d'ions s'arrête lorsque l'équilibre est atteint entre le liquide et la résine. Pour obtenir une permutation suffisamment poussée, il faut donc travailler par équilibres successifs à travers des

couches superposées d'échangeur et fonctionner par percolation, mais il subsiste pratiquement toujours une fuite ionique plus ou moins importante de l'ion que l'on souhaite fixer. [7]

Les résines d'échanges d'ions sont très utilisées, particulièrement pour épurer les eaux de rinçage pour les procédés de galvanisation.[10] et aussi pour purifier l'acide phosphorique, objet de cette étude où à titre d'illustration, l'élimination du magnésium de l'acide phosphorique issue de la roche de phosphate. Les ions de magnésium sont à l'origine de plusieurs difficultés lors de la fabrication de l'acide phosphorique. En effet:

- La présence de magnésium dans l'acide augmente la densité et la viscosité de celui-ci, ce qui rend sa filtration et son transfert par pompage très difficile;
- Le magnésium précipite en partie sous forme de pyrophosphate acide de magnésium lors de la concentration de l'acide entraînant des pertes en  $P_2O_5$
- La présence de magnésium est également responsable de la formation de boues suite à la post-précipitation de certaines impuretés qui décantent. Les engrais liquides préparés à partir de l'acide super phosphorique contenant une forte teneur en magnésium présentent donc une mauvaise stabilité du séchage.

Donc considérant toutes ces difficultés dues à la présence du magnésium, il est impératif de l'éliminer efficacement en utilisant une résine échangeuse d'ions. Généralement la résine utilisée est polystyrénique et macroporeuse. Elle est constituée de chaînes de polystyrène réticulées par le divinyl de benzène. L'échange ionique se réalise d'après la réaction suivante:



Les indices S et R indiquent respectivement les ions en solution ou fixés à la résine.

La régénération de la résine se fait par l'introduction de protons ayant une activité plus importante tel ceux d'un acide fort. La réaction suivante a lieu alors:



Généralement ce procédé d'élimination se fait en deux étapes où la première consiste à faire subir à l'acide un échange d'ions suivi de la régénération de la résine à l'aide de l'acide sulfurique. La deuxième étape consiste en un traitement de l'acide sulfurique afin de le régénérer et le recycler [11].

### 1.3 La flottation

La flottation fait appel à la différence de masse volumique de solides ou de globules liquides et celle du liquide dans lequel ils sont en suspension. Ce procédé de séparation solide-liquide ou liquide - liquide ne s'applique qu'à des particules dont la masse volumique réelle (flottation naturelle) ou apparente (flottation provoquée) est inférieure à celle du liquide qui les contient.

La "flottation provoquée" exploite l'aptitude qu'ont certaines particules solides ou liquides à adhérer à la surface des bulles de gaz (l'air le plus souvent) pour former des ensembles particules – gaz moins denses que le liquide dont elles constituent la phase dispersée.

La résultante des forces (pesanteur, poussée d'Archimède, force de résistance) conduit à un déplacement ascendant des ensembles particule-gaz qui se concentrent à la surface libre du liquide d'où ils sont éliminés [7].

### 1.4 La précipitation chimique

On entend par précipitation chimique la formation, par action de réactifs appropriés, de composés insolubles des éléments indésirables contenus dans une solution, en application des lois de Berthollet ou de celles de l'oxydoréduction [7].

Dans le traitement des eaux usées la précipitation est utilisée pour l'élimination des phosphates et des métaux lourds. Ces derniers sont précipités généralement sous forme d'hydroxydes par addition de soude ou de chaux jusqu'au pH de solubilité minimum [8].

En pratique il faut tenir compte d'autres facteurs tels que :

- Le coût du réactif où sur ce plan les carbonates et les hydroxydes ne peuvent pas être concurrencés.
- La toxicité du réactif dont un excès se retrouvera inévitablement dans les eaux et où dans ces cas les sulfures sont défavorisés.
- La séparation du précipité qui est généralement médiocre pour tous les procédés, et ne peut s'effectuer qu'à l'aide de poly électrolytes.
- Le pH intervient dans la plus part de ces réactions de précipitation de sorte que le minimum de solubilité n'est pas atteint au même pH pour tous les métaux, ce qui complique l'épuration des eaux contenant plusieurs métaux [10].

Parmi les exemples les plus courants, il y'a la défluoruration par les sels de calcium selon la réaction suivante [7]:



Concernant la purification de l'acide phosphorique, la méthode de précipitation a été aussi exploitée par une technique de relargage à l'acétone qui est un solvant miscible à l'acide. En effet le cadmium et certains métaux lourds peuvent être précipités par des ions hydroxydes, carbonates ou sulfures. Parmi ces précipités, le moins soluble est celui des sulfures. Cependant en milieu acide la solubilité de ces sulfures reste élevée [12] où justement la technique de relargage à l'acétone favorise la précipitation des ces ions dans l'acide phosphorique. Il faut noter que le choix de l'acétone comme solvant n'est pas limitatif où d'autres solvants de groupe des alcools et des cétones peuvent aussi être utilisés.

### 1.5 La fixation biologique

Beaucoup d'espoirs sont actuellement placés dans l'épuration biologique. Des travaux intensifs ont été réalisés dans plusieurs pays. Plusieurs variantes sont concevables, selon que la fixation du métal a lieu dans la cellule, à la surface de la cellule ou en dehors de celle-ci. Une description générale de ces variantes qui exploitent, toutes, des mécanismes de micro-organismes contre les métaux, est empruntée à Crine [4]. Généralement le processus est réalisé selon les étapes suivantes:

- Une accumulation dans la cellule qui a lieu par précipitation, sous forme de sulfures, de phosphates, ou de métal.
- Une sorption sur les parois cellulaires, selon la nature chimique de celles-ci, et faisant intervenir l'adsorption, l'échange d'ions ou la complexation.
- Une inactivation extra-cellulaire par l'effet précipitant des sous produits du métabolisme, en particulier des sulfures.

Dans le même genre de procédés, une bactérie identifiée par des chercheurs allemands, possède une réductase capable de réduire le mercure à l'état de mercure métallique. La bactérie, immobilisée dans des billes d'alginate placées dans une colonne, a finalement permis la fixation de 15 g Hg/l de colonne, le mercure représentant la moitié du poids de la biomasse [4].

## 1.6 l'électrolyse

L'électrolyse permet de réaliser des oxydations et des réductions et par conséquent, elle modifie la nature des espèces dissoutes (changements du degré d'oxydation en chimie minérale ou de fonction en chimie organique).

L'électrolyse peut être menée à des fins de préparation, de séparations ou d'analyse. Dans ce dernier cas, soit la quantité d'électricité mise en jeu au cours de la réaction électrochimique est mesurée, soit le dépôt sur l'électrode (électrogravimétrie) est pesé. Le plus souvent l'opération a lieu à intensité ou à potentiel constant. Un avantage appréciable de la méthode est le fait que les conditions opératoires sont parfaitement maîtrisées. Les prévisions se font à l'aide de courbes d'intensité / potentiel pour les quelles de nombreuses données dans la littérature sont disponibles en particulier sur l'électrode de mercure.

Effectuer une séparation par électrolyse consiste à éliminer une espèce dissoute (ou plusieurs) sous forme d'un solide déposé sur (ou dans) une électrode. Cette méthode est déjà très ancienne, la séparation étant mise en œuvre le plus souvent en vue d'un dosage consécutif mais elle reste très actuelle du fait de la disponibilité d'appareillages modernes (de potentiostats en particulier) et de la connaissance de plus en plus poussée des propriétés des espèces en solution (pH, complexes, solvants variés, etc.).

Les conditions opératoires et le milieu ont une influence sur la qualité du dépôt et son adhérence. Pour une séparation aisée du dépôt, les préoccupations sont en fait les mêmes qu'en électrogravimétrie [7].

Le domaine d'application est très étendu car la réaction électrochimique peut être une oxydation ou une réduction, elle peut affecter directement l'espèce à séparer, si elle est électroactive, ou indirectement. A titre d'exemples on peut citer [7]:

- Réduction du cadmium  $cd^{2+}$  sur électrode de mercure :



- Oxydation du plomb  $Pb^{2+}$  en oxyde de plomb sur électrode de platine :



- Précipitation de chlorure sous forme de chlorure d'argent à une électrode d'argent :



- Précipitation des thiols sous forme de thionate de mercure à une électrode de mercure :



### 1.7 La réduction

Certains corps se présentent sous forme oxydée ou réduite, et passent de l'une à l'autre par gain d'électrons (réduction) ou perte d'électrons (oxydation). Un couple formé d'un donneur d'électron est appelé système oxydo-réducteur symbolisé par la réaction classique:



Dans la pratique, le passage d'un élément d'une forme oxydée à une forme réduite se fait le plus souvent par utilisation d'un autre corps passant lui même de la forme réduite à la forme oxydée selon la réaction générale:



Les exemples les plus fréquents sont la réduction de l'oxygène, celle des chromes hexavalent, ainsi que la destruction des oxydants résiduels utilisés en désinfection. Il faut aussi citer la réduction des nitrites en traitement de surface [7].

### 1.8 L'extraction liquide-liquide

Au cours des quarante dernières années, l'extraction liquide-liquide, connue aussi sous le terme d'extraction par solvant, est parmi les procédés physico-chimiques, qui a connu un développement assez constant, comparativement à d'autres méthodes de séparation.

Son développement industriel est passé par plusieurs phases d'expansion successives, assurant des séparations d'une qualité inconnue jusqu'alors, pour certains secteurs tels que les industries nucléaires ou pharmaceutiques. Le développement et l'expansion d'autres industries tels que pétrolières, pétrochimiques, et autres, à partir des années 1955-1965, ont encore bien permis de renforcer l'importance et l'utilité de cette opération. Actuellement, elle connaît un nouvel essor dans le domaine de l'hydrométallurgie, consécutif à la hausse des coûts des matières premières et au souci permanent de la protection de l'environnement.

Ce procédé de séparation des constituants d'un mélange et/ou de purification est le plus utilisé, avec la distillation qu'il supplante même, dans certaines conditions technologiques ou physico-chimiques comme c'est le cas, à titre d'exemple, pour les systèmes suivants:

- La séparation de composés à fortes différences de solubilité (traitements des combustibles nucléaires irradiés);
- La séparation des composés à températures d'ébullition voisines (séparation des hydrocarbures aromatiques et aliphatiques) ;
- La séparation d'azéotropes eau - acides minéraux;

- La séparation de composés thermosensibles ou instables (obtention des antibiotiques) ;
- La concentration et la purification de solutions diluées, opérations souvent plus économiques que la distillation (cas des solutions diluées de sels métalliques tels que le cuivre, uranium, vanadium) ;
- La substitution à la cristallisation fractionnée ;
- La séparation d'éléments de propriétés chimiques voisines (séparation uranium - vanadium et hafnium - zirconium) ;
- L'obtention de produits de haute pureté (sels d'uranium de pureté nucléaire, sels de terres rares destinés à l'industrie optique ou électronique) ;

Dans tous les cas l'extraction liquide - liquide est un procédé qui sépare deux ou plusieurs constituants en exploitant leur distribution inégale dans deux liquides pratiquement non miscibles. Généralement, on met en contact intime la solution d'alimentation, contenant les constituants à séparer (solutés) avec un autre liquide appelé solvant qui extrait préférentiellement un ou plusieurs des solutés pour engendrer la phase extrait. la solution d'alimentation ayant perdu une quantité des solutés est connue sous le terme de phase raffinat.

En pratique, l'utilisation d'un procédé liquide-liquide est réalisée en deux opérations successives :

- Une mise en contact intime des deux liquides par agitation durant un temps suffisant pour l'obtention de l'équilibre pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation vers le solvant.
- Une séparation des deux phases (extrait et raffinat) à l'équilibre par décantation.

Le rapport de concentrations du soluté dans l'extrait et le raffinat à l'équilibre, appelé coefficient de distribution, donne une mesure de l'affinité relative du soluté pour les deux phases, ainsi que la faisabilité de l'opération [13].

### **1.8.1 L'extraction liquide-liquide en chimie analytique**

Les procédures d'extraction liquide-liquide utilisées en chimie analytique, sont contrôlées par des procédés 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 les deux phases du système. Cette formulation est particulièrement avantageuse, quand 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 [14]. 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. A titre d'illustration l'extraction des ions calcium utilisant la 8-hydroxyquinoline dans la solution de chloroforme, peut être citée.

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. Un exemple est l'extraction des ions de cuivre (II) sous forme de dithiocyanato-dipyridine-cuivre (II), par le chloroforme.

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



L'acide est normalement présent dans la phase solvant sous forme de dimères. Comme exemple, l'extraction des ions calcium avec une solution d'hydrogène de phosphate bis (2-ethylhexyl) dans le toluène, peut être citée.

Les constantes d'équilibre correspondantes aux réactions ci-dessus ayant lieu entre les deux phases et dénommées constantes d'extraction sont définies comme suit [14]:

- Pour la réaction (1.8):

$$K_{ex} = \frac{[\overline{ML}_2]_{org} [H^+]_{aq}^2}{[M^{2+}]_{aq} [\overline{HL}]_{org}^2} \quad (1.1)$$

Pour la réaction (1.9)

$$K_{ex} = \frac{[\overline{MN}_2L_2]_{org}}{[M^{2+}]_{aq} [N]_{aq}^2 [L^-]_{aq}^2} \quad (1.2)$$

- Pour la réaction (1.10)

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\overline{M(HR)_2}]_{\text{org}} [H^+]_{\text{aq}}^2}{[M^{2+}]_{\text{aq}} [\overline{(HR)_2}]_{\text{org}}^2} \quad (1.3)$$

A partir de ces expressions les différents rapports de distributions 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. Par exemple, pour l'extraction du cuivre(II) par le diéthylthiocarbamate dans le tétrachlorure de carbone, le temps d'extraction pour atteindre l'équilibre est remarquablement plus lent si éthylènediaminetetraacetate est présent dans sa phase aqueuse [14].

Pour les cas où l'extraction est accélérée par agitation, il est assez important, après équilibre de séparer les deux phases assez rapidement. Pour éviter la formation de mousse, la tension superficielle entre les deux phases doit être gardée aussi faible que possible. Des différences assez importantes dans la masse volumique et la viscosité sont souvent désirables.

## *CHAPITRE II*

*APPLICATION DE L'EXTRACTION  
LIQUIDE-LIQUIDE A LA  
PURIFICATION DE L'ACIDE  
PHOSPHORIQUE*

## **CHAPITRE II**

### **APPLICATION DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE A LA PURIFICATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE**

La technique d'extraction liquide-liquide afin de purifier l'acide phosphorique est utilisée même de nos jours et est en développement constant, de par son coût, sa simplicité, son efficacité, etc. Dans la littérature un grand nombre de travaux, tant à l'échelle industrielle que laboratoire, sont rapportés et concernent différents systèmes liquides utilisés pour purifier ce composé assez important pour différents secteurs, comme souligné auparavant.

#### **2.1 Extraction de l'acide phosphorique des systèmes aqueux**

Dans ce chapitre on traite quelques systèmes d'extraction liquide-liquide utilisés pendant les dernières années concernant la purification de l'acide phosphorique, afin de pouvoir mesurer l'évolution de ce procédé. Dans le but d'étudier la sélectivité des solvants organiques pour l'extraction de l'acide phosphorique à partir de systèmes aqueux, un ensemble de composés renfermant certains groupements fonctionnels, tels que des alcools, des éthers, des cétones et des amines ont été testés. A partir de cette étude Blumberg [15] a pu établir une revue très complète concernant la capacité de plusieurs composés organiques à extraire l'acide phosphorique des milieux aqueux.

D'autres solvants d'origine phosphatés tels que le trialkylphosphate considérés par Mangin et coll. [16] et l'oxyde de trialkylphosphine utilisé par Nitsu et coll. [17], ont été aussi testés avec un certain succès.

Toujours dans la même perspective d'examiner le comportement de l'acide phosphorique en présence de solvants organiques, une autre étude assez intéressante a été réalisée par J.M Marco et coll. [18] où un système quaternaire a été testé. L'extraction de  $H_3PO_4$  dissout dans l'eau a été tentée par l'usage simultané de deux solvants organiques: le cyclohexanone et le 1-Hexanol. Ces deux solvants sont partiellement miscibles avec l'eau, en présence de deux systèmes ternaires de type 1 selon la classification de Treybal [19]:Eau-Acide Phosphorique-1-Hexanol et ]:Eau-

Acide Phosphorique-Cyclohexanone, un type 2 système Eau-1-Hexanol-Cyclohexanone et enfin un système ternaire avec miscibilité complète: Hexanol-Acide Phosphorique-Cyclohexanone. Les deux solvants ainsi que leur mélange ont montré des coefficients de distribution inférieurs à l'unité, quelle que soit la concentration de l'acide phosphorique. Une inversion de sélectivité a lieu pour les deux solvants organiques et leur mélange, allant de valeurs inférieures à l'unité pour des concentrations de l'acide faibles et moyennes, aux valeurs supérieures à l'unité pour des concentrations de l'acide assez élevées. Finalement d'après cette étude, 1-Hexanol a montré de meilleures capacités d'extraction et l'utilisation de mélange de solvants afin d'améliorer l'extraction de l'acide phosphorique ne donne des résultats positifs, que lorsque les deux solvants sont d'abord sélectifs individuellement.

### **2.1.1 Elimination des cations métalliques issus du procédé humide**

Comme décrit auparavant, la solution issue après attaque de la roche de phosphate par l'acide sulfurique, contient plusieurs cations métalliques, tels que  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , et  $UO_2^{2+}$ , etc. Parmi toutes ces espèces, le plus important est surtout l'uranium où l'acide phosphorique obtenu par le biais du procédé humide peut en contenir 50 à 200 mg/kg qui peuvent être effectivement extraits par un procédé d'extraction liquide-liquide décrit par Strenstrom et coll. [20]. Ceci explique aussi le fait que dans la littérature, le plus grand nombre de travaux concernant l'élimination des métaux lourds de l'acide phosphorique issu du procédé humide, ont trait surtout à l'élimination de l'uranium.

#### **2.1.1a Elimination de l'uranium**

Différents solvants ayant plutôt un caractère acide phospho-organique ont été utilisés et où l'extraction de l'uranium utilisant l'acide octylpyrophosphorique (OPPA) comme solvant a été essayée pour la première fois par Dow Chem en 1947 [21]. On peut aussi citer d'autres solvants appartenant à la même famille tels que l'acide dialkyldithiophosphorique [22], l'acide diphosphonique [23], l'acide di (2-éthylhexyl)phosphorique (D2EHPA), l'oxyde tri-n-octylphosphine (TOPO) [24], le di (2 éthylehexyl) phosphate (DEPA), etc. Dans la majorité des cas, ces solvants sont dilués dans des diluants organiques afin de décroître la viscosité pour assurer un temps de contact assez important entre l'acide et le solvant. Le choix du diluant est principalement guidé par certains facteurs tels que son coût, sa non miscibilité avec l'eau, sa volatilité qui doit être faible, son aptitude à augmenter le coefficient de distribution et à séparer

plus ou moins facilement à la température opératoire. Généralement la plupart des procédés ont adopté comme diluant le Kérosène qui lorsqu'il est préalablement traité pour réduire son caractère aromatique a donné des résultats assez intéressants [25].

En raison de l'instabilité de la majorité de ces solvants phospho-organiques, certains procédés ont même exploré l'usage de leur mélange pour l'élimination de l'uranium et un degré de purification appréciable a pu être atteint. Par exemple dans [21], un mélange de DEHPA/TOPO a été utilisé pour l'extraction de l'uranium où la nécessité d'oxyder l'acide avant extraction a été constatée, puisque l'uranium a été extrait à l'état hexavalent  $U^{6+}$  et pas tétravalent  $U^{4+}$ , l'oxydant utilisé a été  $H_2O_2$ .

Aussi dans [25], un procédé développé à l'échelle industrielle, a utilisé une combinaison de deux solvants: le di (2 éthylehexyle) phosphate (DEPA et l'oxyde tri-n-octylphosphine (TOPO) [25]. Ce procédé a prouvé sa fiabilité ainsi que la stabilité et l'efficacité de l'extractant. Le même procédé a aussi été utilisé mais en combinant toujours le DEPA avec le tri-butylphosphate (TBP) dans du kérosène comme diluant. La présence du TBP a eu pour effet de favoriser la séparation de phases, réduisant les pertes en extractant comme rapporté par Bunus et coll. [26].

Dans la littérature, certains travaux ont surtout concentré sur l'étude des paramètres pouvant influencer la performance du procédé d'extraction utilisé afin de purifier l'acide phosphorique en éliminant particulièrement les espèces métalliques. Les paramètres qui ont été considérés sont surtout les conditions opératoires de température, de concentration de l'acide phosphorique, la nature du diluent organique utilisé, de certaines réactions particulièrement d'oxydo-réduction pouvant être encouragées ou découragées afin de favoriser l'apparition ou la disparition d'une espèce donnée sous un état d'oxydation bien précis exemple hexavalent au lieu de tétravalent pour le cas de l'uranium, comme il en sera discuté plus loin, etc.

Concernant toujours l'extraction de l'uranium issu de l'attaque de la roche de phosphate par le biais de certains solvants phospho-organiques, une étude considérant les effets des variables opératoires a été rapportée par Koussi et coll. [25]. Dans ce travail l'extraction de l'uranium contenu dans l'acide phosphorique syrien a été réalisée en utilisant l'acide octylpyrophosphorique (OPPA) comme agent extractant. Il a été établi que la nature du diluant inerte organique utilisée influence d'une façon appréciable le coefficient de distribution de l'acide phosphorique entre les deux phases. En effet il a été montré que la composition en aromatique des composés hydrocarbonés utilisés contribue à décroître ce coefficient de distribution.

Dans [27], l'extraction de l'uranium a été aussi réalisée par le biais du mélange des deux solvants phospho-organiques de DEHPA/TOPO dans le Kérosène comme diluant, et où il a été montré que le rapport des quantités utilisées pour les solvants, a une grande influence ainsi que les variables opératoires principales tels que la température et la concentration de l'acide phosphorique. En effet l'étude expérimentale a montré que l'augmentation de la température décroît le coefficient de distribution de l'acide phosphorique et une température de 40°C semble être la plus pratique. Aussi une augmentation de la concentration de l'acide phosphorique variant dans l'intervalle le plus fréquent de 23 à 30%, conduit à une diminution du coefficient de distribution. Le rapport DEHPA/TOPO influence aussi le coefficient de distribution où le rapport 4/1 mole/mole a été trouvé comme étant le plus optimal.

Du fait que l'influence du diluant organique sur l'extraction liquide-liquide est assez importante, une étude particulière lui a été consacrée et rapportée par Khorfan et coll. [28], en considérant toujours l'extraction de l'uranium de l'acide phosphorique utilisant des solvants phospho-organiques tels que OPPA, DEPA/TOPO et OPAP avec des concentrations entre 1 et 10% en masse, dilués dans des diluants organiques. Comme mentionné précédemment, le rôle de ces substances organiques inertes, est de décroître la viscosité des solvants et ainsi assurer un plus grand contact entre l'acide et le solvant. Le choix du diluant le plus adéquat n'est pas une tâche facile, et il se posait déjà depuis bien longtemps lorsque le kérosène a été testé avec l'acide octylpyrophosphorique (OPPA) [21], comme mentionné auparavant. Un bon diluant ne doit pas être cher, doit être assez disponible, non miscible avec l'eau et non volatile aux températures d'extraction le plus fréquemment adoptées variant entre 30 et 50°C. Il ne doit pas aussi réduire le coefficient de distribution de l'acide et doit se séparer comme phase organique aux températures opératoires.

Bien que le kérosène s'est imposé comme un diluant assez performant de par son coût peu élevé et sa disponibilité, Il a été montré que d'autres solvants peuvent aussi être utilisés sans influencer l'extraction de l'acide.

Selon Merritt et coll. [29] et Hurst [30], les solvants tels que le toluène, le tétrachlorure de carbone, le n-dodecane, et autres composés hydrocarbonés peuvent aussi être utilisés avec succès, mais le kérosène demeure le plus préféré pour les raisons indiquées plus haut.

D'après une étude rapportée par Tyburce [31], des solvants organiques de différentes natures ont été testés et il a été conclu que les diluants paraffiniques sont meilleurs que les diluants cycliques qui sont à leur tour meilleurs que les diluants aromatiques.

Dans une autre étude présentée par Kolaric et coll. [32], il a été montré que certains phospho-organiques solvants tels que le tri-butylphosphate (TBP), peuvent être utilisés sans diluant mais la densité et la viscosité seront assez élevées. Il a aussi été établi que les diluants sont plus utiles s'ils sont assez inertes et non polaires. Pour les substances polaires tels que les alcools, les éthers, etc. plus la masse molaire est grande et plus l'efficacité de l'extraction est faible.

D'une façon générale, le coefficient de distribution décroît avec l'augmentation de la composition en aromatique du diluant.

L'effet de réactions d'oxydo-réduction sur l'extraction de l'uranium contenu dans l'acide phosphorique issu du procédé humide, a été montré par le biais d'une étude rapportée par Koulsi et coll. [27]. En effet l'uranium est présent dans l'acide phosphorique comme hexavalent et tétravalent. Spiliard a montré que l'utilisation du mélange DEHPA/TOPO comme solvant permet l'extraction uniquement des  $U^{6+}$ , contrairement aux  $U^{4+}$  [33]. Par conséquent il est nécessaire d'oxyder l'acide afin de convertir tout l'uranium en  $U^{6+}$ , avant son extraction. Cependant le choix de l'oxydant n'est pas aussi une tâche aisée puisqu'il ne doit pas avoir un effet polluant ou corrosif sur l'acide phosphorique. Kouleheris [34] a montré que l'utilisation de  $NaClO_4$  est satisfaisante mais la précipitation de  $Na_2SiF_6$  cause des problèmes. De manière similaire l'utilisation de  $Cl_2$  ou l'acide nitrique comme oxydants, engendrent des problèmes de corrosion et de pollution durant la phase de concentration de l'acide. Comme rapporté par Berry [35], tous ces inconvénients ont encouragé l'utilisation de plusieurs autres agents d'oxydation tels que l'air, l'oxygène,  $H_2O_2$ , etc. Cependant  $H_2O_2$ , reste l'oxydant le plus fréquemment sollicité pour la simplicité de l'appareil utilisé et la non pollution de l'acide.

L'effet de la réaction de réduction a été étudié, utilisant le fer, toujours par Koulsi et coll. [27]. Il a été constaté que la méthode de réduction et la quantité de fer ne doivent pas engendrer une augmentation assez importante de cet élément dans l'acide. Le fer est déjà présent dans l'acide phosphorique avec des concentrations allant de 2 à 2.5 g/l.

La réduction est accomplie par réaction du fer et de l'acide phosphorique à des températures assez basses. L'élévation de température encourage la libération de gaz d'hydrogène au détriment de la réduction du fer.

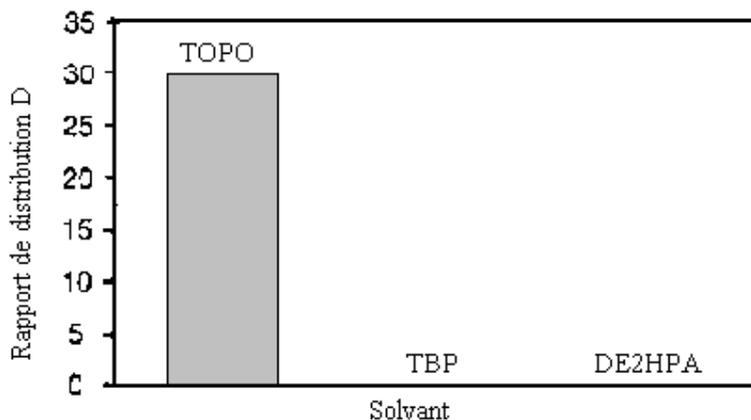
A travers tous ces exemples rapportés dans la littérature et concernant l'élimination, par le biais du procédé humide, de l'uranium contenu dans l'acide phosphorique issue de la roche de phosphate, il peut être constaté que cette tâche est assez complexe et où différents paramètres ont montré une influence assez importante sur la performance.

### 2.1.1b Elimination du Cadmium

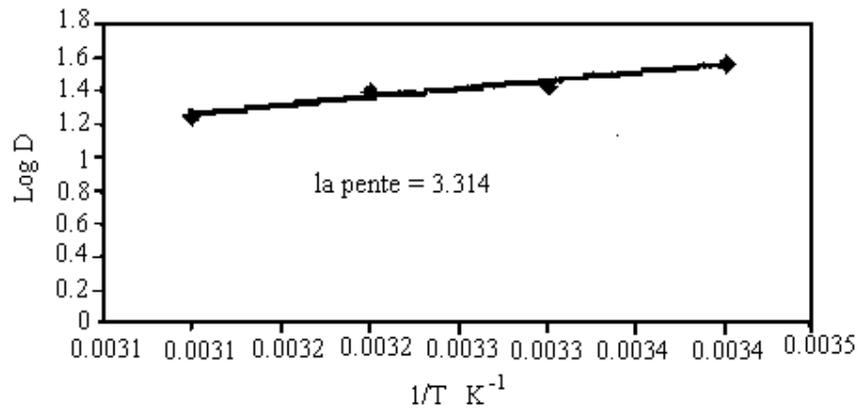
Un autre métal qui est aussi présent dans tous les types de phosphates est le cadmium. Il peut être trouvé à des concentrations allant de 1 à 90 ppm. Il peut être responsable pour un grand nombre de maladies tel que celle connu au Japon sous la dénomination *itai-itai* et qui a été causée par la présence de 1 mg/l de cadmium dans l'eau [36]. La majorité des restrictions émanant des autorités chargées de la protection de l'environnement, spécifie que le cadmium ne doit pas dépasser 20 ppm dans les fertilisants, car il peut se dissoudre dans l'eau et puis être transféré vers la chaîne alimentaire comme montré par Bruce [37]

Durant la manufacture de l'acide phosphorique par le procédé humide, la majorité du cadmium dans le phosphate est transféré à l'acide et puis aux fertilisants où 20 à 30% en masse reste dans le phosphogypse. La distribution du cadmium entre l'acide phosphorique et la phase solide de phosphogypse varie selon les conditions opératoires du réacteur, le procédé adopté pour la digestion ainsi que les propriétés du phosphate brut utilisé.

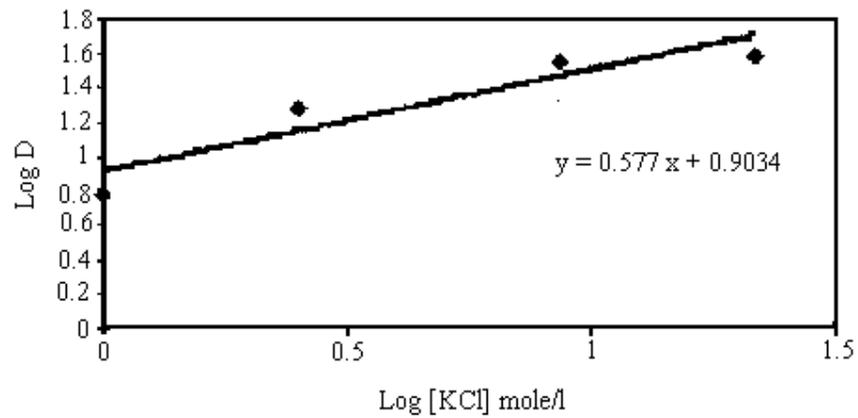
Les solvants phospho-organiques utilisés, toujours dans l'étude présentée par [36] le TBP, le D<sub>2</sub>EHPA et le TOPO, dans le kérosène. L'extraction est influencée par un nombre de paramètres tels que la concentration de l'ion Cl, la température, la concentration de l'acide phosphorique, etc. L'effet de ces paramètres est mieux perçu à travers les graphes suivants:



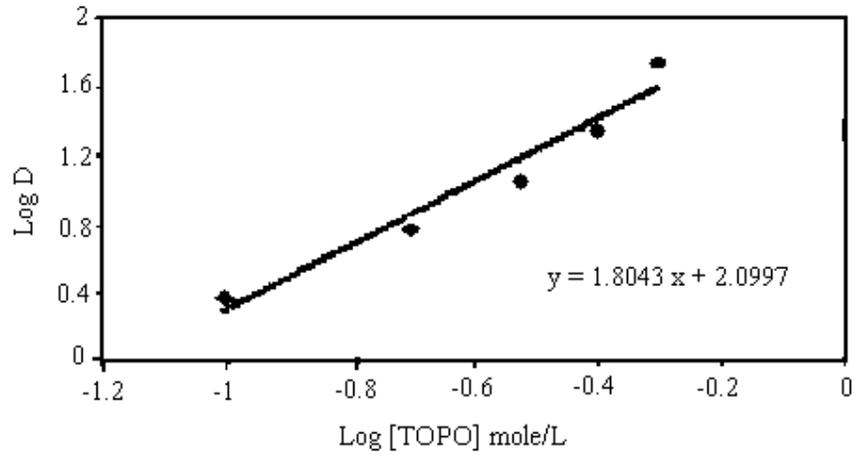
**Figure 2.1 :** rapport de distribution pour l'extraction du Cd par différents solvants  
(T20°C, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> =28%, KCl=100g/L, Cd =60 mg/L, solvant = 0.5 mole/L)



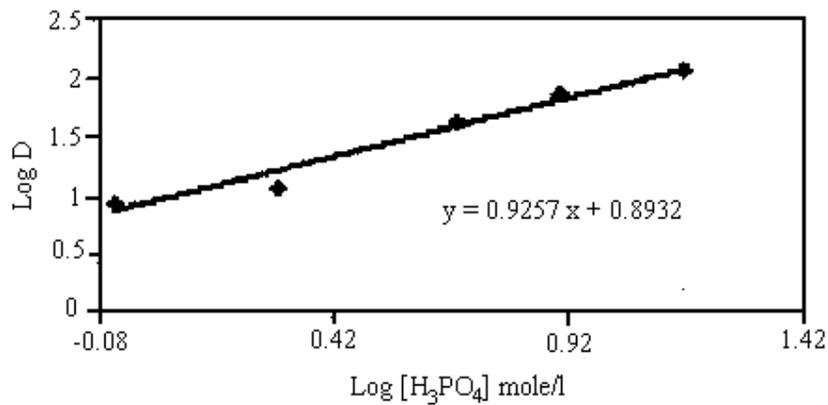
**Figure 2.2:** Effet de la température sur l'extraction du Cd de l'acide phosphorique  
( $P_2O_5 = 28\%$ ,  $KCl = 100\text{g/L}$ ,  $Cd = 60\text{ mg/L}$ ,  $[TOPO] = 0.5\text{ mole/L}$ ,  $O/A = 1$ )



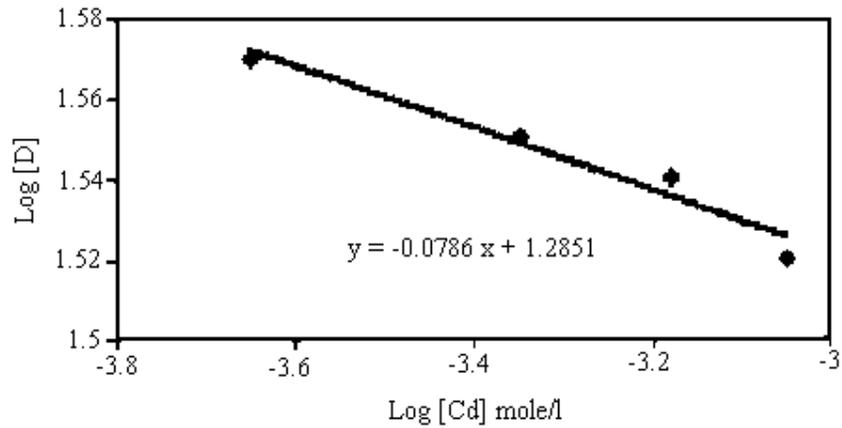
**Figure 2.3:** Effet de l'ion du chlore sur l'extraction du Cd de l'acide phosphorique  
( $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $P_2O_5 = 28\%$ ,  $Cd = 60\text{ mg/L}$ ,  $[TOPO] = 0.5\text{ mole/L}$ ,  $O/A = 1$ )



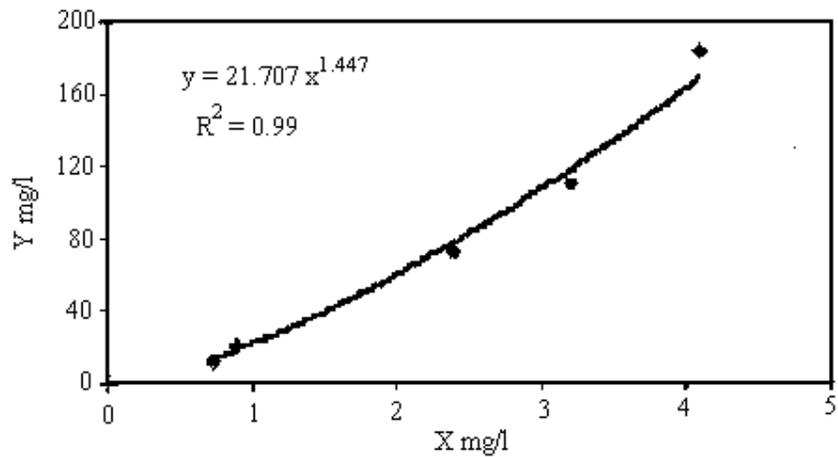
**Figure 2.4:** Effet de la concentration du solvant sur l'extraction du Cd de l'acide phosphorique  
(T = 20°C, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> =28%, KCl=100 mole/L, Cd =60 mg/L, O/A = 1)



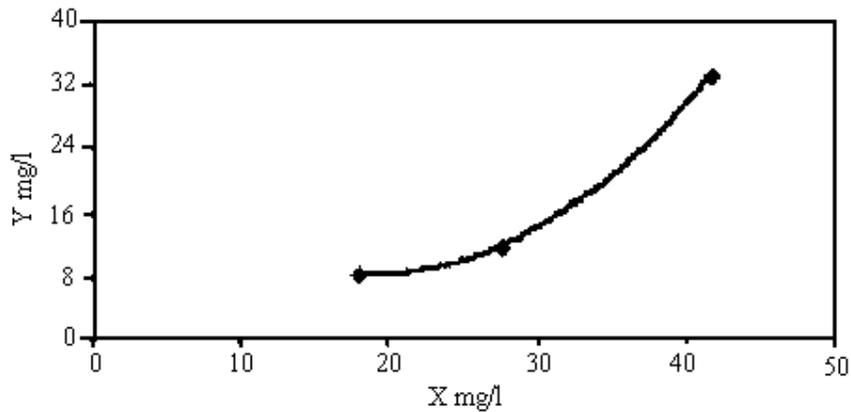
**Figure 2.5:** Effet de la concentration de l'acide phosphorique sur l'extraction du Cd  
(T = 20°C, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> =28%, KCl=100 mole/L, Cd =60 mg/L, [TOPO] = 0.5 mole/L, O/A = 1)



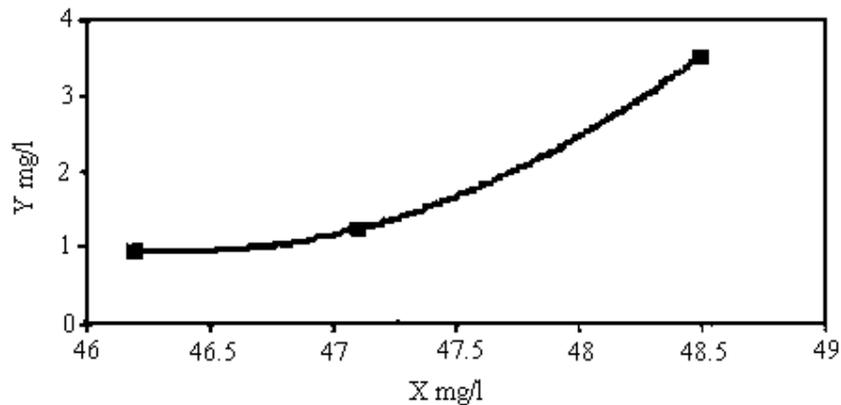
**Figure 2.6:** Effet de la concentration du cadmium sur l'extraction du Cd de l'acide phosphorique  
( $T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5 = 28\%$ ,  $\text{KCl} = 100 \text{ mole/L}$ ,  $[\text{TOPO}] = 0.5 \text{ mole/L}$ )



**Figure 2.7:** Isotherme d'extraction du Cd de l'acide phosphorique  
( $T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5 = 28\%$ ,  $[\text{Cd}] = 60 \text{ mg/L}$ ,  $\text{KCl} = 100 \text{ mole/L}$ ,  $[\text{TOPO}] = 0.5 \text{ mole/L}$ )



**Figure 2.8:** Isotherme d'extraction du Cd de l'acide phosphorique  
( $T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5 = 28\%$ ,  $[\text{Cd}] = 60\text{mg/L}$ ,  $\text{KCl} = 6 \text{ g/L}$ ,  $[\text{TOPO}] = 0.5 \text{ mole/L}$ )



**Figure 2.9:** Isotherme d'extraction du Cd de l'acide phosphorique  
( $T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5 = 28\%$ ,  $[\text{Cd}] = 60\text{mg/L}$ ,  $\text{KCl} = 0 \text{ g/L}$ ,  $[\text{TOPO}] = 0.5 \text{ mole/L}$ )

D'après les résultats rapportés dans cette étude, le solvant TOPO a montré de bien meilleurs capacités d'extraction que les deux autres solvants: le TBP et le DE2HPA. Généralement il a été constaté que l'extraction est améliorée par la présence d'ions  $\text{Cl}^-$  en solution, contrairement à la température qui a montré un effet légèrement négatif. Aussi l'extraction augmente avec la concentration du solvant, par contre elle décroît si les concentrations du cadmium ou celle de l'acide sont augmentées (indépendamment) et celle de l'ion  $\text{Cl}^-$  est gardée fixe.

L'extraction simultanée de cations métalliques a aussi été considérée dans la littérature. En effet dans [38] a établi qu'il n'y a pas de relation entre le cadmium et l'uranium dans les phosphates. Il a préconisé que la méthode la plus efficace pour éliminer le cadmium est l'extraction liquide-liquide avec comme solvant le tri-octyle amine (TOA) dilué dans le kérosène.

Dans un travail rapporté dans [39], la distribution de Cd, Cr et Ti a été considérée à 20°C avec le p(1,1,3,3 tétra méthyle butyle) phényle acide phosphorique dilué dans du kérosène, il a été trouvé que pour des concentrations d'acide phosphorique supérieure à 7M, l'extraction augmente selon l'ordre suivant:  $Ti > Cr > Cd$ , alors que pour des concentrations de  $H_3PO_4$  inférieures à 5M, cet ordre devient  $Cr > Cd > Ti$ . Il a aussi montré que l'extraction augmente quand les concentrations de l'acide et du solvant augmentent.

Dans [40], la faisabilité d'éliminer du cadmium des acides phosphorique et hydrochloriques a été examinée, dans le but de produire un acide contenant au plus 0.5 mg/l de Cd. Les résines échangeuses d'ions se sont montrées inconvenables du fait de l'acidité du milieu. Les amines tertiaires extraient le cadmium à partir de solutions d'acides forts mais elles extraient l'acide aussi, nécessitant donc un stripage par un milieu alcalin assez fort pour récupérer l'acide.

## **2.2 Procédés d'extraction par formation de complexes**

L'extraction liquide-liquide des métaux lourds en milieu acide est un problème délicat mais revêtant une grande importance dans la mesure où l'attaque des minerais s'effectue généralement par voie acide. La principale difficulté provient du fait que la plupart des réactifs d'extraction commerciaux sont des acides faibles et que les complexes qu'ils forment avec les métaux sont peu stables en milieu acide d'où les faibles rendements d'extraction. De plus parmi les réactifs permettant d'obtenir des rendements d'extraction appréciables en milieu franchement acide (pH inférieur à 2), peu de composés conduisent à des extractions qui soient à la fois rapides et sélectives.

D'une manière générale, une formation des complexes métalliques est nécessaire au transfert de phase et celle-ci peut être obtenue à l'aide d'un extractant unique. Ceci offre des possibilités intéressantes en extraction liquide-liquide comme sera montré par des exemples tirés de la littérature. Et qui sont décrits comme suit:

### **2.2.1 Elimination du Fer**

Le fer, l'aluminium, le cadmium et le manganèse sont parmi les impuretés les plus indésirables et qui doivent impérativement être éliminées, après attaque à l'acide du minerai de

phosphate, afin d'obtenir de l'acide phosphorique. Leur présence cause d'importants problèmes tels que l'augmentation de la viscosité de l'acide, comme mentionné précédemment.

Les procédés d'élimination dépendent surtout de l'extraction de la majeure partie de l'acide vers la phase organique inerte, laissant les impuretés dans la phase aqueuse.

Dans [41], un procédé industriel basé sur l'extraction cationique et couramment utilisé a été décrit. La phase organique est un mélange de l'acide sulfonique dinonyl naphthalène (DNNSA) et le di-2 éthyle hexyle acide phosphorique (D2EHPA), dilués dans le kérosène.

Le DNNSA a montré les propriétés typiques des extractants basés sur l'acide sulfonique comme montré par Ritcey et coll. [42]. Il garde sa forme ionique et réagit avec les ions métalliques à des valeurs de pH assez faibles. Il forme aussi des agrégats et des micelles dans la phase organique.

Actuellement, l'acide sulfonique didodecyl naphthalène (HDDNSA) est entrain de remplacer le DNNSA dans un grand nombre d'applications industrielles, de par sa faible solubilité dans l'eau, ce qui réduit les coûts opératoires.

Dans une étude expérimentale qui a été menée par El Khaiary [5] concernant l'extraction des ions ferriques de l'acide phosphorique, en utilisant le HDDNSA dilué dans le Kérosène, les résultats expérimentaux ont permis de déterminer la stœchiométrie de la réaction qui a lieu entre les ions de fer et le HDDNSA, ainsi que leur distribution dans le système  $\text{Fe(III)-H}_3\text{PO}_4\text{—HDDNSA}$ . Cette étude sera discutée plus en détail dans le chapitre III et les résultats du model développé seront comparés avec les résultats obtenus dans ce travail.

### **2.2.2 Elimination de l'Aluminium**

Dans une autre étude menée par El Khaiary [5], l'élimination de l'aluminium contenu dans l'acide phosphorique obtenu par le biais du procédé humide, a été considérée expérimentalement. Elle est basée sur l'extraction des ions d'aluminium, toujours utilisant le HDDNSA dilué dans le Kérosène. Ce travail a permis d'établir que l'aluminium extrait est sous forme de complexe  $\text{Al(DDNSA)}_3$ . Comme pour le cas du fer décrit juste ci-dessus, les résultats issus de cette étude seront repris plus en détail dans le chapitre 4 et utilisés pour le développement du model.

### **2.2.3 Elimination du cadmium**

L'extraction liquide-liquide, utilisant un acide phospho-organique, du cadmium présent dans l'acide phosphorique issu du procédé humide, a été l'objet de plusieurs travaux rapportés

dans la littérature. A titre d'exemple, l'extraction par le biais de l'acide bis-2ethylhexylphosphorique (HDEHP ou HA) ainsi que sa complexation par les ions phosphates a été étudiée par de nombreux auteurs [42], et où des résultats apparemment contradictoires ont été obtenus.

En effet dans l'étude de Grimm et coll. [44], l'extraction du cadmium utilisant toujours le HDEHP, dans un milieu chlorhydrique avec comme diluant le dodécane, a permis de mettre en évidence l'espèce  $CdA_2(HA)_3$ , alors qu'en milieu sulfate, l'espèce  $CdA_2(HA)_2$  a été proposée par Rice et coll. [45]. La formation des deux espèces ci-dessus ( $CdA_2(HA)_3$  et  $CdA_2(HA)_2$ ) a été supposée par Casas et coll. [46]

Cependant l'étude expérimentale menée par Stas et coll. [43] et concernant toujours l'élimination du cadmium par le HDEHP, en milieu non complexant (perchlorique) a permis d'établir le mécanisme réactionnel suivant:



Où  $H_2A_2$  traduit le fait que, le diluant étant apolaire, l'extractant est sous forme dimère.

### **2.3 Modélisation**

La recherche bibliographique concernant ce volet de modélisation a fait ressortir un nombre d'études fondamentales sur les procédés d'extraction (cationique) assez réduit, d'où la nécessité de développer des modèles assez fiables. La complexité du problème de purification de l'acide phosphorique est aussi un autre facteur qui doit stimuler ces travaux de modélisation.

Dans la littérature, un modèle de la cinétique du cadmium contenu dans l'acide phosphorique, par une extraction liquide-liquide non dispersive, a été développé et présenté par Alonso et coll. [47]. L'opération est basée sur l'usage d'une membrane d'où l'absence de toute dispersion caractéristique de l'extraction classique qui a généralement lieu dans des batteries de mélangeurs- décanteurs ou des colonnes cylindriques à contre-courant. Le principe consiste à stabiliser l'interface des phases organiques et aqueuses au niveau d'un matériau poreux tel qu'un polymère. Ceci a l'avantage d'éviter la dispersion d'une phase dans l'autre ainsi que l'élimination de la formation d'émulsion et l'entraînement de phases. Cette technologie a aussi montré d'autres avantages sur l'extraction conventionnelle et qui sont rapportés en détails dans [47], on peut seulement citer sa capacité de récupération du solvant organique (Back extraction).

## *CHAPITRE III*

*DESCRIPTION DU SYSTEME ET  
PROCEDURE EXPERIMENTALE*

## CHAPITRE III

### DESCRIPTION DU SYSTEME ET PROCEDURE EXPERIMENTALE

#### 3.1 Description du système

Comme mentionné dans le chapitre précédent, les systèmes considérés pour l'élaboration du modèle de purification de l'acide phosphorique par extraction, concernant l'élimination des ions d'aluminium ( $\text{Al}^{3+}$ ) et de fer ( $\text{Fe}^{3+}$ ) par l'acide didodécyle naphthalène sulfonique (HDDNSA) dilué dans le kérosène et celles des ions de cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) par le diéthylthiocarbamate de sodium trihydrate (SDDT).

Le diéthylthiocarbamate de sodium trihydrate (SDDT) est un complexant très soluble dans l'eau et il réagit avec la plupart des ions métalliques, donnant des complexes peu solubles dans l'eau et solubles dans les solvants organiques tels que le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, les esters etc.

Le HDDNSA a remplacé le DDNSA dans un grand nombre d'applications industrielles, de par sa solubilité assez négligeable dans l'eau ce qui permet de réduire les coûts opératoires [5].

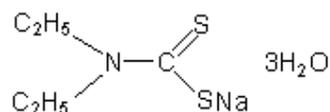
#### 3.1.1 Extraction des ions de cuivre

##### 3.1.1a Les produits chimiques

Les produits chimiques utilisés dans l'étude expérimentale de l'extraction des ions de cuivre sont comme suit:

- L'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) de chez Merck, Darmstadt, de pureté 85%.
- La source des ions de cuivre est du sulfate hydraté de cuivre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), produit aussi par Merck

- Le diéthylthiocarbamate de sodium trihydrate (SDDT), fabriqué par AVOCADO, de pureté 98% et de formule développée:



- Le chloroforme acquis auprès de CARLO-ORBA avec une pureté 99%.
- L'eau bi distillée est produite localement utilisant un distillateur GFL 2001/4

### 3.1.1b Procédure expérimentale

L'acide phosphorique est dilué avec de l'eau bi distillée jusqu'à obtention de la concentration désirée. Le cuivre avec la concentration fixée y est ajouté sous la forme de sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ ), afin d'obtenir une solution d'acide phosphorique contaminée avec les ions de cuivre.

Dans un erlène sont mis 25 ml de la solution d'acide phosphorique contaminée par le cuivre, à laquelle est ajouté une quantité fixée de SDDT, l'agent extractant. Le mélange obtenu est vigoureusement agité, avant l'ajout de 25 ml de chloroforme. L'erylène est fermé et est fixé sur un agitateur mécanique et le nouveau mélange est agité pendant 30min afin de permettre au système d'atteindre l'équilibre, ensuite on le laisse au repos pendant 5min avant la séparation des phases par décantation.

La phase aqueuse est ensuite analysée par absorption atomique afin d'y déterminer la concentration de cuivre, utilisant un spectrophotomètre "AA-varian-20", opérant avec une flamme d'air acétylène. A priori une courbe d'étalonnage a été préparée par le biais de solutions standard.

La concentration du cuivre dans la phase organique est calculée par un bilan de matière. Il faut noter que toutes les expériences se sont déroulées à 25°C et aucun changement notable de volume n'a été observé pour les deux phases.

### 3.1.2 Extraction des ions d'aluminium et de fer

La partie expérimentale pour ces deux ions a été rapportée dans la littérature [5-6] et où pour les deux cas le même agent extractant (HDDNSA) et le même diluant (kérosène) ont été utilisés. Les sources des ions d'aluminium et de fer sont le sulfate d'aluminium et le sulfate ferrique, respectivement.

Les concentrations d'équilibre des cations dans la phase aqueuse ont été déterminées dans les deux cas par spectrophotométrie. Les concentrations des cations dans la phase organique sont calculées par le biais de la satisfaction du bilan de matière.

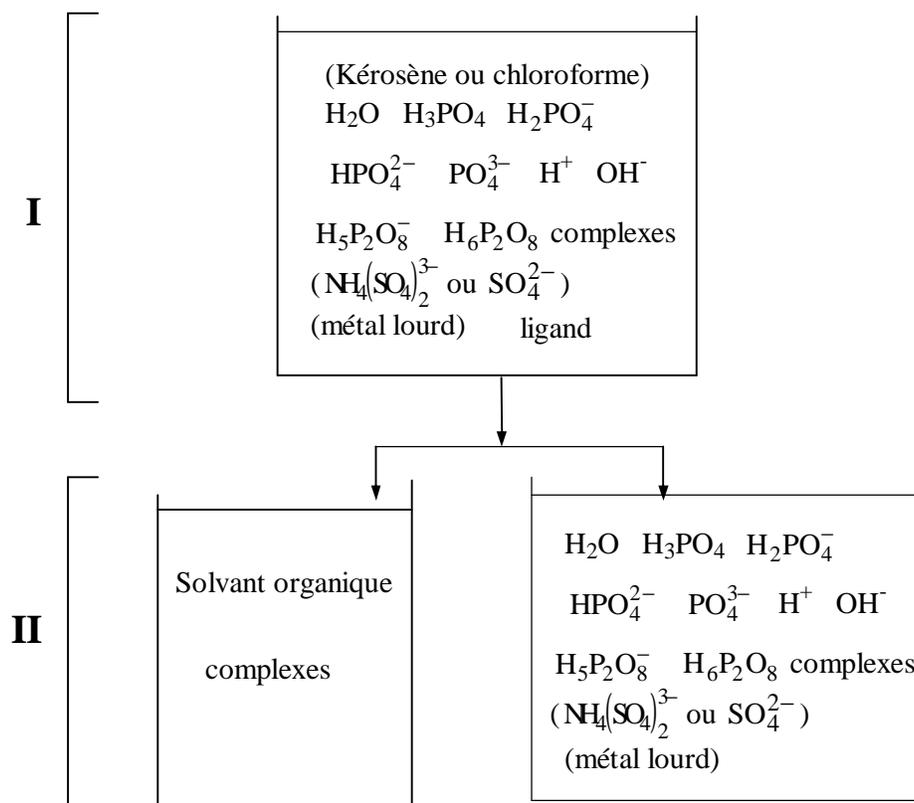
### 3.2 Description du principe général du processus d'extraction des cations métalliques

Une fois les deux phases sont mises en contact, le processus d'extraction peut être décomposé selon les deux étapes suivantes :

- a) Une complexation des ions métalliques ( $Al^{3+}$  et  $Fe^{3+}$ ) par le HDDNSA [5-6] et  $Cu^{2+}$  par le SDDT selon des réactions bien spécifiques et qui ont été déterminées expérimentalement.
- b) Une distribution des complexes formés entre les deux phases pour assurer un équilibre de phases selon les lois de transfert de matière.

Le problème englobe donc deux processus simultanés, l'un concernant les équilibres chimiques des réactions et l'autre l'équilibre de phases dû au transfert de matière. Justement c'est sur la combinaison de ces deux processus que repose le modèle proposé en utilisant les lois de cinétique et de thermodynamique chimique.

Pour une meilleure perception et récapitulation, les différentes étapes du processus sont montrées dans la figure 3.1 et explicitées juste en dessous. Pour suivre l'origine des différentes espèces la référence est faite aux réactions chimiques correspondantes qui sont décrites et présentées dans le chapitre suivant.



**Figure 3.1** Etapes de purification de l'acide phosphorique par extraction liquide-liquide

Etape **I** :

Dans cette partie est représenté le mélange de la phase aqueuse et la phase organique, ce mélange est appelé la charge, il contient les deux solvants, l'eau et le kérosène ou le chloroforme, l'acide phosphorique et les espèces qui résultent de sa dissociation ainsi que le métal lourd ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Cu}^{2+}$ ) et l'ion sulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2)^{3-}$  ou l'ion  $\text{SO}_4^{2-}$ . La source de  $(\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2)^{3-}$  est l'extra pur sulfate d'ammonium ferrique ou bien d'aluminium [5-6] et le  $\text{SO}_4^{2-}$  est obtenu par la dissociation du sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Le contact entre le ligand (HDDNSA ou SDDT) et l'ion métallique permet la formation des complexes.

Le transfert de matière entre la phase organique et la phase aqueuse est favorisé par une agitation énergique. Une fois l'agitation terminée on laisse le mélange au repos pendant un temps suffisant jusqu'à l'apparition des deux phases, organique et aqueuse, en équilibre.

Etape **II** :

Dans cette partie s'effectue la séparation des deux phases en équilibre. La phase organique se compose de toutes les espèces présentes dans la charge mais le solvant organique et une partie du/des complexes formés sont majoritaires. Puisqu'il y a équilibre physique la phase aqueuse aussi renferme tous les composants de la charge et bien entendu les espèces organiques y sont extrêmement minoritaires.

# *CHAPITRE IV*

## *MODELISATION DE LA PURIFICATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE*

## CHAPITRE IV

# MODELISATION DE LA PURIFICATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE

A ce stade de l'étude, il apparaît clairement que toute étude expérimentale, concernant des systèmes, faisant intervenir la technique d'extraction liquide-liquide, avec présence des espèces chargées électriquement, n'est pas sans difficulté. Ceci encourage le développement de modèles théoriques assez fiables. Ces derniers permettront d'entreprendre des expériences numériques, d'une manière systématique.

Aussi dans les sections précédentes, les différentes étapes concernant le processus d'extraction de cations métalliques (d'aluminium, de fer ou de cuivre dans ce travail) ont été clairement identifiées et décrites, comme montré dans le chapitre précédent.

Dans ce chapitre, ces étapes formant le processus d'extraction des cations métalliques, sont modélisées, d'abord séparément, puis regroupées afin d'aboutir à un modèle global de purification de l'acide phosphorique par extraction liquide-liquide.

Finalement, l'originalité du modèle proposé dans ce travail, réside surtout dans l'initiative prise de combiner un processus chimique représenté par des réactions d'équilibres chimiques avec un processus physique reposant sur un transfert de matière pour engendrer un équilibre de phases.

### 4.1 Modélisation du processus de complexation des cations métalliques

Dans ce genre de systèmes, un nombre de réactions différentes, généralement réversibles peuvent avoir lieu, pour faire tendre la composition vers une valeur d'équilibre. Ceci est influencé par certains paramètres dont les plus importants sont surtout la concentration des

différentes espèces intervenant ainsi que les conditions opératoires, particulièrement la température.

Pour le cas de l'acide phosphorique, ces équilibres chimiques concernent surtout des réactions de dissociation, comme montré dans la section suivante.

#### 4.1.1 Les différents équilibres chimiques

Pour le système considéré dans ce travail et concernant l'acide phosphorique contaminé par un métal (Al, Fe ou Cu), deux types de réaction ont lieu et elles concernent celles générées par la dissociation de l'acide ainsi que celle de la complexation du cation métallique. La composition du système sera la résultante de ces équilibres chimiques et de la réaction de complexation, deux processus qui sont interdépendants.

Dans la phase aqueuse les différents équilibres chimiques ayant lieu à la température de 25°C et concernant l'acide phosphorique, sont comme suit [6-48] :



Avec les K exprimant les constantes d'équilibres des réactions de dissociation ou d'hydrolyse dont les valeurs expérimentales à la température opératoire de 25°C, ont été rapportées dans [6-49-50]].

Il faut noter qu'à ces réactions, l'initiative a été prise d'ajouter celle de la complexation. La composition du système est calculée selon les deux modèles qui sont décrits dans la section suivante.

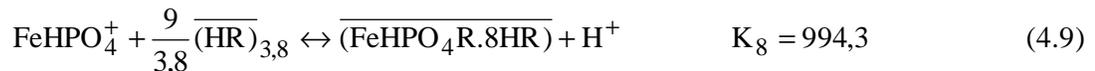
#### 4.1.2 Les réactions de complexation

Généralement, les réactions de complexation sont déterminées à partir de mesures expérimentales couplées avec une étude d'analyse de régression [5-6] afin d'obtenir les relations stœchiométriques suivantes:

- Pour la contamination avec l'ion d'aluminium, une réaction a été identifiée expérimentalement par Al Khaiary [5] et est exprimée comme suit :



- Pour le cas de la contamination avec les ions de fer, deux réactions ont été identifiées toujours par le biais de l'étude expérimentale menée par Al Khaiary [6] et sont les suivantes :



Pour le cas de la contamination avec le fer, il faut noter qu'une autre réaction a aussi lieu entre les ions ferriques et l'ion  $\text{HPO}_4^{2-}$ , comme suit:



Et enfin pour le cas de la contamination avec les ions de cuivre, la réaction de complexation rapportée dans [14] a encore été considérée et est exprimée comme suit:



#### 4.1.3 Modèles de calcul de la composition d'un système en équilibre chimique

Deux méthodes tirées de la littérature ont été utilisées pour la détermination de la composition du système qui comporte un nombre considérable de réactions chimiques. Le modèle basé sur la première méthode consiste à raffiner progressivement les concentrations des espèces à fin de satisfaire toutes les équations d'équilibre [49] suivant un processus itératif tandis que le modèle basé sur la seconde méthode permet de déterminer la répartition des complexes en

fonction de la concentration du ligand [51], ces deux modèles ont été repris dans ce travail, et en leur apportant quelques modifications, ils ont été adaptés au problème considéré. L'algorithme de chaque modèle est décrit comme suit:

#### 4.1.3a Premier modèle de calcul de la composition du système

Les concentrations initiales des différentes espèces dans le mélange réactionnel sont spécifiées, pour les autres elles sont fixées initialement à zéro, excepté pour  $H^+$  et  $OH^-$  qui prennent la valeur de  $10^{-7}$ , tant qu'il n'y a pas une autre source qui peut les engendrer. Le principe de cette méthode est le suivant [49] :

Si  $[H_3PO_4]^i$ ,  $[H_2PO_4^-]^i$ , etc., représentent les concentrations molaires au début de la  $i^{ème}$  itération, les valeurs de l'itération suivante calculées à partir des équations d'équilibre sont obtenues en écrivant par exemple pour la première réaction de dissociation de l'acide phosphorique:

$$[H_3PO_4]^{i+1} = [H_3PO_4]^i - \Delta \quad (4.1)$$

$$[H_2PO_4^-]^{i+1} = [H_2PO_4^-]^i + \Delta \quad (4.2)$$

$$[H^+]^{i+1} = [H^+]^i + \Delta \quad (4.3)$$

Où  $\Delta$  est le pas de concentration, qui tendra vers zéro en s'approchant de l'équilibre.

L'ajustement des concentrations suivantes est alors déterminé par la substitution des relations ci dessus dans l'équation de la constante d'équilibre  $K_1$  pour obtenir :

$$K_1 = \frac{\left( [H_2PO_4^-]^i + \Delta \right) \left( [H^+]^i + \Delta \right)}{\left( [H_3PO_4]^i - \Delta \right)} \quad (4.4)$$

En négligeant les termes de  $\Delta$  dont les exposants sont supérieurs à 1, on obtient :

$$\Delta = \frac{K_1 [H_3PO_4]^i - [H_2PO_4^-]^i [H^+]^i}{[H_2PO_4^-]^i + [H^+]^i + K_1} \quad (4.5)$$

Les concentrations des espèces sont ajustées à plusieurs reprises pendant un même cycle itératif. Si une réaction particulière produit une concentration négative, elle est sautée jusqu'à la prochaine itération. En s'approchant de l'équilibre toutes les réactions vont donner éventuellement des concentrations positives et les deltas deviendront suffisamment petits. Le bilan de matière est automatiquement satisfait.

Dans ce travail, l'initiative a été prise d'inclure les réactions de complexation avec les réactions issues de la dissociation de l'acide et de leur appliquer la même approche itérative et ainsi obtenir la composition globale du système. Donc pour chaque système on doit résoudre itérativement et simultanément les équations suivantes :

$$\Delta_1 = \frac{K_1[H_3PO_4] - [H_2PO_4^-][H^+]}{[H_2PO_4^-] + [H^+] + K_1} \quad (4.6)$$

$$\Delta_2 = \frac{K_2[H_2PO_4^-] - [H_2PO_4^{2-}][H^+]}{[H_2PO_4^{2-}] + [H^+] + K_2} \quad (4.7)$$

$$\Delta_3 = \frac{K_3[H_2PO_4^{2-}] - [PO_4^{3-}][H^+]}{[PO_4^{2-}] + [H^+] + K_3} \quad (4.8)$$

$$\Delta_4 = \frac{K_4[H_3PO_4][H_2PO_4^-] - [H_5P_2O_8^-]}{1 + K_4[H_3PO_4] + K_4[H_2PO_4^-]} \quad (4.9)$$

$$\Delta_5 = \frac{K_5[H^+][H_5P_2O_8^-] - [H_6P_2O_8]}{1 + K_5[H^+] + K_5[H_5P_2O_8^-]} \quad (4.10)$$

$$\Delta_W = \frac{K_W - [H^+][OH^-]}{K_W + [H^+] + [OH^-]} \quad (4.11)$$

Comme mentionné ci-dessus, à toutes ces équations correspondant surtout aux réactions de dissociation, sont ajoutées celles représentant les réactions de complexation, et ce pour chaque cation métallique. Ces dernières sont exprimées comme suit :

- Pour l'aluminium :

$$\Delta_6 = \frac{K_6[Al^{3+}][(HR)_{3,5}]^3 - [AlR_3][H^+]^3}{K_6[(HR)_{3,5}]^3 + 3 K_6[H^+][(HR)_{3,5}]^2 + 3[AlR_3][H^+]^2 + [H^+]^3} \quad (4.12)$$

- Pour le fer :

$$\Delta_6 = \frac{K_7[Fe^{3+}][HPO_4^{2-}]}{K_7[Fe^{3+}] + K_7[HPO_4^{2-}] + [FeHPO_4^+]} \quad (4.13)$$

$$\Delta_7 = \frac{K_8[Fe^{3+}][(HR)_{3,8}] - [FeR_3HR][H^+]^3}{3 [FeR_3HR][H^+]^2 + [H^+]^3 + K_8[Fe^{3+}] + K_8[(HR)_{3,8}]} \quad (4.14)$$

$$\Delta_8 = \frac{K_9[FeHPO_4^+][(HR)_{3,8}]^2 - [FeHPO_4R.8HR][H^+]}{[FeHPO_4R.HR] + [H^+] + 2 K_9[FeHPO_4^+][(HR)_{3,8}] + K_9[(HR)_{3,8}]^2} \quad (4.15)$$

- Pour le cuivre :

$$\Delta_6 = \frac{K_{10}[Cu^{2+}][LNa]^2 - [CuL_2][Na^+]^2}{2[Na^+][CuL_2] + 2K_{10}[Cu^{2+}][LNa] + K_{10}[LNa]^2 + [Na^+]^2} \quad (4.16)$$

Donc pour l'aluminium et le cuivre, six équations sont à résoudre simultanément, du fait qu'une seule réaction de complexation a lieu, contrairement au cas du fer où huit équations doivent être résolues du fait que ce cation engendre deux réactions de complexation en plus de celle avec  $HPO_4^{2-}$ .

Un code en langage FORTRAN a été développé pour prendre en charge ce problème. L'organigramme de l'algorithme est montré dans la figure 4.1, les différentes étapes sur la base desquelles le modèle a été développé y sont clairement montrées.

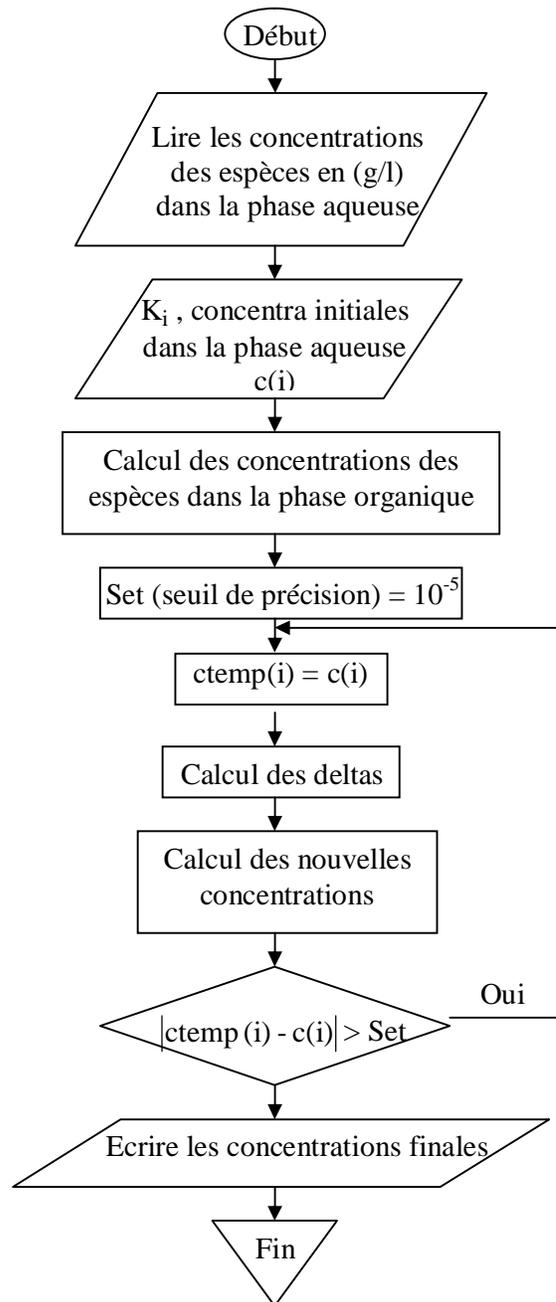


Figure 4.1: Organigramme du programme basé sur le 1<sup>er</sup> modèle

#### 4.1.3b Deuxième modèle de calcul de la composition du système

Ce modèle consiste à calculer et puis tracer les diagrammes de répartition des complexes en fonction de la concentration en ligand. Ces diagrammes sont assez bien connus des chimistes et peuvent être tracés de manière générale ou dans des cadres beaucoup plus spécifiques tels que

tenir compte de l'influence du pH ou de la variation de la force ionique [51] où dans ce cas les constantes d'équilibre changent de valeur et les diagrammes sont déplacés. La formation d'un complexe peut être mise en équation à partir des bilans et des constantes d'équilibre comme par exemple pour le type suivant de réaction de complexation :



$$K = \frac{[ML_n][H^+]^n}{[M^{n+}][HL]^n} \quad (4.17)$$

K étant la constante d'équilibre de la réaction, L dénote le ligand et  $M^{n+}$  l'ion métallique.

$$y_0 = \frac{[M^{n+}]}{[M^{n+}]_T} \quad (4.18)$$

$$y_1 = \frac{[ML_n]}{[M^{n+}]_T} \quad (4.19)$$

$$[M^{n+}]_T = [M^{n+}] + [ML_n] \quad (4.20)$$

$y_0, y_1$  étant les proportions de  $M^{n+}$  et  $ML_n$  respectivement et  $[M^{n+}]_T$  représente la concentration initiale de l'ion complexé.

En appliquant ce modèle aux cas de l'aluminium, du fer et du cuivre on obtient les relations suivantes :

- Pour l'aluminium :

$$K_6 = \frac{[AlR_3][H^+]^3}{[Al^{3+}][(HR)_{3,5}]^{3/3,5}} \quad (4.21)$$

$$y_0 = \frac{[Al^{3+}]}{[Al^{3+}]_T} = \frac{1}{1 + \frac{K_6[(HR)_{3,5}]^{3/3,5}}{[H^+]^3}} \quad (4.22)$$

$$y_1 = \frac{[AlR_3]}{[Al^{3+}]_T} = y_0 \frac{K_6[(HR)_{3,5}]^{3/3,5}}{[H^+]^3} \quad (4.23)$$

$$[Al^{3+}]_T = [Al^{3+}] + [AlR_3] \quad (4.24)$$

- Pour le fer :

$$K_7 = \frac{[\text{FeHPO}_4^+]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{HPO}_4^{2-}]} \quad (4.25)$$

$$K_8 = \frac{[\text{FeR}_3\text{HR}][\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{3+}][(\text{HR})_{3,8}]^{4/3,8}} \quad (4.26)$$

$$K_9 = \frac{[\text{FeHPO}_4\text{R.8HR}][\text{H}^+]}{[\text{FeHPO}_4^+][(\text{HR})_{3,8}]^{9/3,8}} \quad (4.27)$$

$$y_0 = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{3+}]_T} \quad (4.28)$$

$$y_1 = \frac{[\text{FeHPO}_4^+]}{[\text{Fe}^{3+}]_T} \quad (4.29)$$

$$y_2 = \frac{[\text{FeR}_3\text{HR}]}{[\text{Fe}^{3+}]_T} \quad (4.30)$$

$$y_3 = \frac{[\text{FeHPO}_4\text{R.8HR}]}{[\text{Fe}^{3+}]_T} \quad (4.31)$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_T = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeHPO}_4^+] + [\text{FeR}_3\text{HR}] + [\text{FeHPO}_4\text{R.8HR}] \quad (4.32)$$

En manipulant toutes les équations ci dessus on aboutit aux relations qui donnent les différentes proportions des espèces (différents complexes, ligand libre, ions libre etc..) et qui sont exprimées comme suit :

$$y_0 = \frac{1}{1 + K_7[\text{HPO}_4^{2-}] + \frac{K_8[(\text{HR})_{3,8}]^{4/3,8}}{[\text{H}^+]^3} + \frac{K_7 K_8 [\text{HPO}_4^{2-}][(\text{HR})_{3,8}]^{9/3,8}}{[\text{H}^+]}} \quad (4.33)$$

$$y_1 = \frac{1}{1 + \frac{1}{K_7[\text{HPO}_4^{2-}]} + \frac{K_8[(\text{HR})_{3,8}]^{4/3,8}}{K_7[\text{H}^+]^3[\text{HPO}_4^{2-}]} + \frac{K_9[(\text{HR})_{3,8}]^{9/3,8}}{[\text{H}^+]}} \quad (4.34)$$

$$y_2 = \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_8[(\text{HR})_{3,8}]^{4/3,8}} + \frac{K_7[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]^3}{K_8[(\text{HR})_{3,8}]^{4/3,8}} + \frac{K_7 K_9[(\text{HR})_{3,8}]^{5/3,8}[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]^2}{K_8}} \quad (4.35)$$

$$y_3 = \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{\text{K}_7\text{K}_9[\text{HPO}_4^{2-}][\text{(HR)}_{3,8}]^{9/3,8}} + \frac{[\text{H}^+]}{\text{K}_9[\text{(HR)}_{3,8}]^{9/3,8}} + \frac{\text{K}_8[\text{(HR)}_{3,8}]^{-5/3,8}}{\text{K}_7\text{K}_9[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]^2}} \quad (4.36)$$

- Pour le cuivre :

$$\text{K}_{10} = \frac{[\text{CuL}_2][\text{Na}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}][\text{LNa}]^2} \quad (4.37)$$

$$y_0 = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{T}}} \quad (4.38)$$

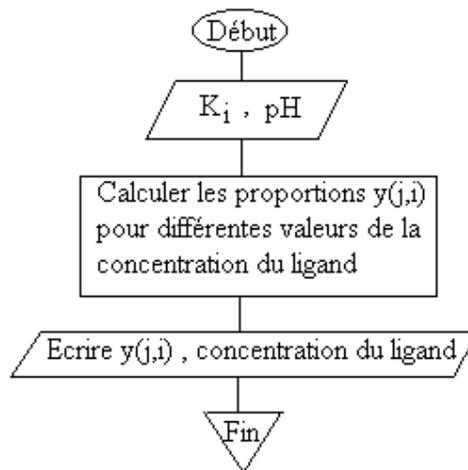
$$y_1 = \frac{[\text{CuL}_2]}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{T}}} \quad (4.39)$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{T}} = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuL}_2] \quad (4.40)$$

$$y_0 = \frac{1}{1 + \frac{\text{K}_{10}[\text{LNa}]^2}{[\text{Na}^+]^2}} \quad (4.41)$$

$$y_1 = y_0 \frac{\text{K}_{10}[\text{LNa}]^2}{[\text{Na}^+]^2} \quad (4.42)$$

L'organigramme représenté sur la figure 4.2 résume les principales étapes du programme élaboré pour la résolution de ce problème.



**Figure 4.2:** Organigramme du programme basé sur le 2<sup>ème</sup> modèle

## 4.2 Modélisation du processus d'extraction liquide-liquide

### 4.2.1 Généralités thermodynamiques

La corrélation et la prédiction des données d'équilibre ont une importance majeure dans la conception des équipements de séparation dans l'industrie chimique. Beaucoup de travaux ont été effectués dans le but de développer des modèles thermodynamiques engendrant des méthodes assez fiables pour prendre en charge le cas des mélanges non-électrolytes à des températures et à des pressions ordinaires.

L'équilibre de phases des systèmes solvants/électrolytes ont un intérêt pratique dans les opérations comme la distillation des liquides contenant des sels, l'extraction liquide-liquide des mélanges incluant des ions..etc. Dans tous ces cas la présence des ions dans la phase liquide peut avoir une influence considérable sur l'équilibre de phase des systèmes. De bon modèles qui décrivent les propriétés thermodynamiques des mélanges solvants/ sels sont donc nécessaires. Ces derniers ont été surtout dérivés à partir des extensions des modèles conçus pour les cas non-électrolytes et où beaucoup de progrès ont été réalisés dans ce domaine par des chercheurs tels que Chen et coll.[52] ; Pitzer [53], Mauer [54], Cardoso[55], Rasmussen [56]etc.

L'un des paramètres fondamentaux dans le calcul des équilibres de phases est le coefficient d'activité où un grand nombre de modèles ont été proposés pour son calcul, d'abord pour les systèmes non-électrolytes puis ceux renfermant des espèces électriquement chargées. Pour ce dernier cas l'approche la plus fréquente consiste à inclure dans les modèles classiques

tels que UNIFAC, UNIQUAC etc. Un terme supplémentaire connu comme étant celui de Debye-Huckel dont le but est de prendre en charge la présence de ces espèces ioniques [56-57-58-59].

D'une façon générale, soit un liquide contenant  $n_n$  moles de solvant  $n$  ( $n = 1, \dots, N_{\text{sol}}$ , où  $N_{\text{sol}}$  est le nombre des composants du solvant), et  $n_j$  moles de l'ion  $j$  ( $j = 1, \dots, N_{\text{ion}}$  où  $N_{\text{ion}}$  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 :

$$x_n = \frac{n_n}{\sum_m n_m + \sum_i n_i} \quad (4.43)$$

$$x_j = \frac{n_j}{\sum_m n_m + \sum_i n_i} \quad (4.44)$$

Avec  $m = 1, \dots, n, \dots, N_{\text{sol}}$  et  $i = 1, \dots, j, \dots, N_{\text{ion}}$  et  $\sum_m$  et  $\sum_i$  sont les sommations sur tous les composants du solvant et sur toutes les espèces ioniques, respectivement.

Les potentiels chimiques du solvant  $n$  et d'une espèce ionique  $j$  sont des grandeurs thermodynamiques toujours nécessaires pour les problèmes des équilibres de phases. Pour le premier cas (solvant) il est exprimé par la relation classique suivante :

$$\mu_n = G_n^0 + RT \ln(x_n \gamma_n) \quad (4.45)$$

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

Par contre pour une espèce ionique le potentiel chimique s'exprime comme suit :

$$\mu_j = G_j^* + RT \ln(x_j \gamma_j^*) \quad (4.46)$$

Où  $G_j^*$  est la fonction standard de Gibbs de l'ion  $j$  pour le même système,  $\gamma_j^*$  est souvent appelée le coefficient d'activité non-symétrique  $\gamma_j^* \rightarrow 1$  quand  $\sum_i x_i \rightarrow 0$

Pour deux liquides partiellement miscibles, 1 et 2, le critère de l'isofugacité (égalité des activités) pour le solvant  $n$  donne :

$$x_n^1 \gamma_n^1 = x_n^2 \gamma_n^2 \quad (4.47)$$

Cette relation est toujours valable pour les cas où il n'y a pas d'espèces ioniques parce que les potentiels standards dans chaque phase sont indépendants de la composition.

Pour le cas d'un ion  $j$  l'égalité des potentiels chimiques dans chaque phase s'écrira :

$$G_j^{*1} + RT \ln(x_j^1 \gamma_j^{*1}) = G_j^{*2} + RT \ln(x_j^2 \gamma_j^{*2}) \quad (4.48)$$

Où

$$x_j^1 \gamma_j^{*1} \exp\left(\frac{G_j^{*1} - G_j^{*2}}{RT}\right) = x_j^2 \gamma_j^{*2} \quad (4.49)$$

Puisque la fonction standard de Gibbs  $G_j^*$  est fonction de la composition du solvant,  $G_j^{*1}$  n'est pas égale à  $G_j^{*2}$ , et donc pour calculer la distribution de l'ion  $j$  entre les deux phases, il faut connaître comment varie  $G_j^*$  avec la composition du solvant. Ceci est la différence fondamentale avec les calculs de l'équilibre liquide-liquide 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 [58], l'énergie libre de Gibbs exprimée sur la base des fractions molaires peut être prise comme indépendante de la composition de la phase solvant. Par conséquent le terme exponentiel de l'équation (4.49) peut être négligé pour aboutir au critère classique suivant :

$$x_j^1 \gamma_j^{*1} = x_j^2 \gamma_j^{*2} \quad (4.50)$$

La condition de l'électroneutralité dans chaque phase doit être aussi satisfaite dans le calcul des équilibres liquide-liquide avec électrolytes, d'où :

$$\sum_i x_i^1 z_i = \sum_i x_i^2 z_i = 0 \quad i = 1, \dots, j, \dots, N_{\text{ion}} \quad (4.51)$$

Avec  $z_i$  étant le nombre de charge de l'ion  $i$ .

#### 4.2.1a Le modèle UNIQUAC

Les modèles thermodynamiques calculant le coefficient d'activité diffèrent surtout par la nature de la fonction d'excès de Gibbs proposée, engendrant entre autres les modèles tels que l'équation de Wilson, NRTL, ASOG, UNIFAC et UNIQUAC qui a été repris dans ce travail.

En effet le modèle UNIQUAC originalement destiné à la prédiction des données d'équilibres vapeur-liquide et liquide-liquide pour les systèmes non-électrolytes, a aussi montré

certaines capacités avec son extension aux systèmes où des espèces ioniques sont présentes [58-59].

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 donner :

$$G^E = G_{DH}^{E*} + G_{UNI}^{E*} \quad (4.52)$$

Le terme de Debye-Huckel est exprimé par :

$$G_{DH}^{E*}/RT = -\sum_m x_m M_m \frac{4}{3} A I^{3/2} \tau(\xi) \quad , \quad \xi = bI^{1/2} \quad (4.53)$$

$$\text{Où } \tau(\xi) = \frac{3}{\xi} \left[ \ln(1+\xi) - \xi + \frac{\xi^2}{2} \right] \text{ on a } \tau(\xi) \rightarrow 1 \text{ quand } \xi \rightarrow 0 \quad (4.54)$$

$\sum_m$  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 définie par :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 = \frac{1}{2} \sum_i x_i z_i^2 / \sum_m x_m M_m \quad (4.55)$$

$\sum_i$  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 [59] :

$$A = 1.131 + 1.335 \cdot 10^{-3} t + 1.164 \cdot 10^{-5} t^2 \quad (4.56)$$

$t$  en °C, comme suggéré dans [58], on utilise  $b = 1.5(\text{kg/mole})^{1/2}$

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 prend en compte les interactions entre les molécules et comme dans [58], il est donné par :

$$G_R^E/RT = -\sum_l x_l q_l \ln \left( \sum_k \theta_k \psi_{kl} \right) \quad (4.57)$$

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  $\theta_k$  est la fraction de l'aire de surface :

$$\theta_k = \frac{x_k q_k}{\sum_l x_l q_l} \quad (4.58)$$

$\psi_{kl}$  est donné par :

$$\psi_{kl} = \exp\left(-\frac{a_{kl}}{T}\right) \quad (4.59)$$

$$a_{kl} = u_{kl} - u_{ll} \quad (4.60)$$

Où  $u_{kl}$  et  $u_{ll}$  sont les paramètres d'énergie d'interaction.

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 :

$$a_{im} = a_{im}^* + \theta_i \sum_{j \neq i} \delta_{ij,m} \theta_j \quad (4.61)$$

$$a_{mi} = a_{mi}^* + \theta_i \sum_{j \neq i} \delta_{ij,m} \theta_j \quad (4.62)$$

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.

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 :

$$G_{UNI}^{E*}/RT = G_{UNI}^E/RT - \sum_i x_i \ln \gamma_{i,UNI}^\infty \quad (4.63)$$

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  $\sum_i x_i \rightarrow 0$ ).

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 :

- Le terme de Debye-Huckel :

$$\ln \gamma_n^{DH} = M_n \frac{2A}{b^3} \left( 1 + bI^{1/2} - 1/(1 + bI^{1/2}) - 2 \ln(1 + bI^{1/2}) \right) \quad (4.64)$$

$$\ln \gamma_b^{*,DH} = -z_b^2 A \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} \quad (4.65)$$

- Le terme combinatoire :

$$\ln \gamma_n^C = \ln \phi_n / x_n + 1 - \phi_n / x_n - \frac{1}{2} Z q_n (\ln \phi_n / \theta_n + 1 - \phi_n / \theta_n) \quad (4.66)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_b^{*,C} = & \ln \phi_b / x_b - \phi_b / x_b - \ln r_b / r_w + r_b / r_w \\ & - \frac{1}{2} Z q_b \left( \ln \phi_b / \theta_b - \phi_b / \theta_b - \ln \frac{r_b q_w}{r_w q_b} + \frac{r_b q_w}{r_w q_b} \right) \end{aligned} \quad (4.67)$$

Où  $r_w$  et  $q_w$  sont les paramètres de l'aire de volume et de surface de l'eau et  $Z = 10$ .  $\theta_b$  et  $\theta_n$  sont calculées suivant l'équation (4.58) et  $\phi_n$  :

$$\phi_n = x_n r_n / \sum_1 x_l r_l \quad (4.68)$$

- Le terme résiduel :

$$\ln \gamma_n^R = q_n \left( 1 - \ln S_n - A_n - \frac{2}{T} B \right) \quad (4.69)$$

$$\ln \gamma_b^{*,R} = q_b \left( -\ln S_b - A_b + \frac{1}{T} (D_b + E_b - 2B) + \ln \psi_{w,b}^{\infty,w} + \psi_{w,b}^{\infty,w} \right) \quad (4.70)$$

où

$$S_n = \sum_k \theta_k \psi_{kn} \quad (4.71)$$

$$C_{kl} = \psi_{kl} / S_l \quad (4.72)$$

$$A_k = \sum_1 \theta_l C_{kl} \quad (4.73)$$

$$D_b = \sum_{i \neq b} \sum_m \theta_i^2 \theta_m \delta_{ib,m} (C_{im} + C_{mi}) \quad (4.74)$$

$$E_b = \sum_m \theta_m f_{bm} (C_{bm} + C_{mb}) \quad (4.75)$$

$$f_{bm} = \theta_b \sum_{i \neq b} \delta_{bi,m} \theta_i \quad (4.76)$$

$$B = \sum_i \theta_i E_i \quad (4.77)$$

$\psi_{w,b}^{\infty,w}$  et  $\psi_{b,w}^{\infty,w}$  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.

Selon le modèle UNIQUAC adapté aux systèmes électrolytiques, le coefficient d'activité étant la somme des trois contributions montrées ci dessus on aboutit à :

$$\ln \gamma_n = \ln \gamma_n^{DH} + \ln \gamma_n^C + \ln \gamma_n^R \quad (4.78)$$

$$\ln \gamma_b^* = \ln \gamma_b^{*,DH} + \ln \gamma_b^{*,C} + \ln \gamma_b^{*,R} \quad (4.79)$$

Pour pouvoir utiliser toutes ces relations obtenues en démarrant des considérations thermodynamiques fondamentales, les différents paramètres d'interaction mentionnés doivent être disponibles ce qui n'est toujours pas le cas et constitue généralement un facteur limitatif quand à l'utilisation de ces modèles. Cependant une approche fréquemment utilisée consiste à estimer ces paramètres à partir de données expérimentales pour le système considéré et puis étendre leur utilisation à d'autres systèmes où les espèces correspondantes sont présentes. Ceci est montré dans le paragraphe suivant.

#### 4.2.1b Estimation des paramètres d'interaction

Le modèle de l'UNIQUAC modifiée décrit au-dessus contient des paramètres qui doivent être estimés en utilisant les données d'équilibre expérimentales et en minimisant la fonction objective suivante :

$$F = \sum_i \sum_j \left[ (\gamma_j x_j)^I - (\gamma_j x_j)^{II} \right]_i^2 \quad (4.80)$$

Avec  $(\gamma_j x_j)^I$  et  $(\gamma_j x_j)^{II}$  les activités du constituant j dans les phases I et II, respectivement et ceci pour chaque ligne d'attache i où la sommation est sur un nombre suffisant de celles ci.

La fonction objective  $F$  est minimisée par l'intermédiaire d'une procédure de recherche séquentielle développée par Nelder et Mead. Cette méthode est une extension de la méthode du Simplexe introduite initialement par Spendley et coll [60]. Vu l'importance des paramètres d'interaction dans ce travail, il est peut être utile de récapituler les principales étapes de la méthode de minimisation comme suit :

- Etape 1 :

La fonction objective  $F$  est considérée comme une fonction à  $n$  variables indépendantes, et  $F$  est évaluée à  $n+1$  points ( $P_0, P_1, P_2, \dots, P_n$ ) dans l'espace des variables. Pour  $n = 2$ ,  $F$  est calculée aux sommets du simplexe.

L'expérience a montré que le choix des valeurs initiales des paramètres n'influe pas sur le temps de calcul nécessaire pour l'estimation des paramètres. Les sommets du simplexe initial ne doivent pas être trop éloignés ou trop proches, dans [60] on nous propose de bâtir le simplexe initial en changeant chacun des paramètres initiaux par 10%. Dans le cas de deux paramètres pour lequel les valeurs initiales sont  $X, Y$  les sommets du simplexe initial vont être  $(X, Y), (1.1X, Y), (X, 1.1Y)$ .

- Etape 2 :

Les valeurs de  $F$  sont calculées à tous les sommets. Le sommet  $P_h$  dans lequel  $F$  prend la plus grande valeur  $F_h$  est réfléchi à travers le centre de gravité  $\bar{P}$  des sommets pour donner un autre point  $P^*$ , ces coordonnées sont définies par la relation :

$$P^* = \bar{P} + \alpha(\bar{P} - P_h) \quad (4.81)$$

- Etape 3 :

Si la valeur de  $F^*$  et  $P^*$  est le nouveau minimum, passer à l'étape 4. Si la comparaison de  $F^*$  avec toutes les autres valeurs de  $F$  excepté  $F_h$  montre que  $F^*$  n'est pas la plus grande, remplacer  $P_h$  par  $P^*$  et passer à l'étape 6. Si  $F^*$  est plus grande que toutes les autres valeurs de  $F$  excepté  $F_h$ , remplacer  $P_h$  par  $P^*$  et passer à l'étape 5. Si  $F^*$  est aussi plus grande que  $F_h$ , passer directement à l'étape 5.

- Etape 4 :

Un nouveau point  $P^{**}$  est défini par l'extension du simplexe par la relation :

$$P^{**} = \bar{P} + \gamma(P^* - \bar{P}) \quad (4.82)$$

Si  $F^{**}$  est un nouveau minimum, remplacer  $P_h$  par  $P^{**}$  et passer à l'étape 6, sinon remplacer  $P_h$  par  $P^*$  et passer à l'étape 6.

- Etape 5 :

Un nouveau point  $P^{**}$  est essayé par la contraction du simplexe par la relation :

$$P^{**} = \bar{P} - \beta(\bar{P} - P_h) \quad (4.83)$$

Si la valeur de  $F^{**}$  correspondant à  $P^{**}$  est plus petite que  $F_h$ , remplacer  $P_h$  par  $P^{**}$  et passer à l'étape 6. Si  $F^{**}$  est plus grande que  $F_h$ , la contraction a échoué. C'est alors que tous les points sont rapprochés du point  $P_1$  correspondant à la plus petite valeur de  $F$  selon la relation :

$$P_i = (P_i + P_1)/2 \quad i = 0, 1 \dots n \quad (4.84)$$

puis aller à l'étape 6.

A cette étape on fait un test pour savoir si le minimum de  $F$  a été atteint ou pas. Le critère choisit consiste à comparer la « déviation standard » des  $F$  avec une valeur fixée. La déviation standard  $SD$  est définie par la relation :

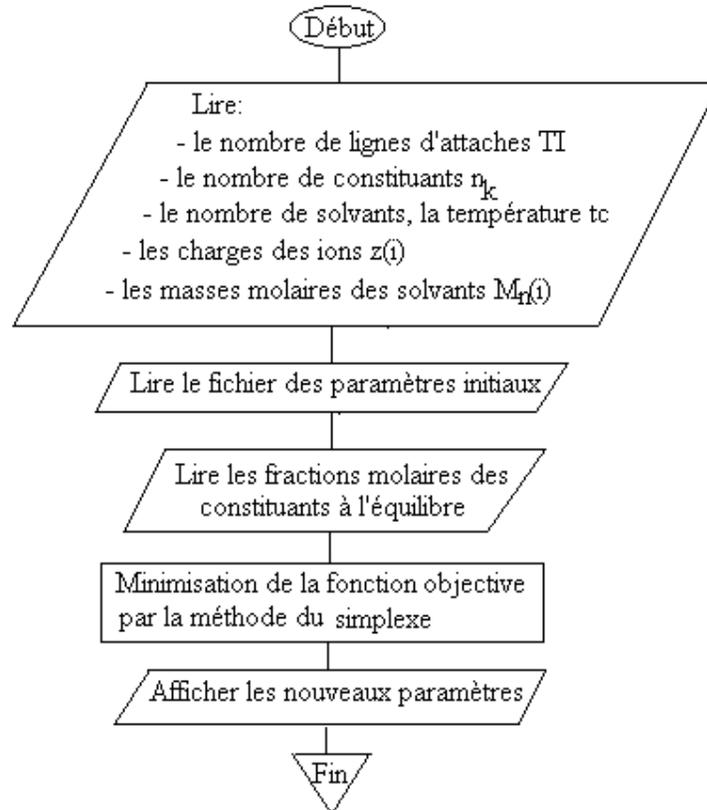
$$SD^2 = \sum_i (F_i - \bar{F})^2 / n \quad i = 0, 1 \dots n \quad (4.85)$$

Dans cette expression  $F_i$  sont les valeurs de la fonction objective aux  $n+1$  sommets  $P_0, P_1, \dots, P_n$ , et  $\bar{F}$  est la valeur moyenne des  $F_i$ .

Si la valeur de  $SD$  est plus grande que celle fixée revenir à l'étape 2, sinon le processus a convergé et les meilleurs paramètres sont pris comme étant les valeurs des coordonnées de  $P_1$  correspondant à la plus petite valeur de  $F$ .

La valeur fixée avec laquelle on compare  $SD$  est égale à  $10^{-6}$ . Les valeurs de  $\alpha, \beta$  et  $\gamma$  sont 1, 0.5 et 2 respectivement, elles sont identiques aux valeurs recommandées par Nelder et Mead [60].

La figure (4.3) représente l'organigramme du code établi pour résoudre ce problème.



**Figure 4.3:** Organigramme du programme de calcul des paramètres d'interactions

#### 4.2.2 Algorithme de calcul des équilibres de phases liquide-liquide

Le calcul de tout équilibre de phases, particulièrement la courbe de distribution du soluté, est basé sur la résolution simultanée du système d'équation suivant :

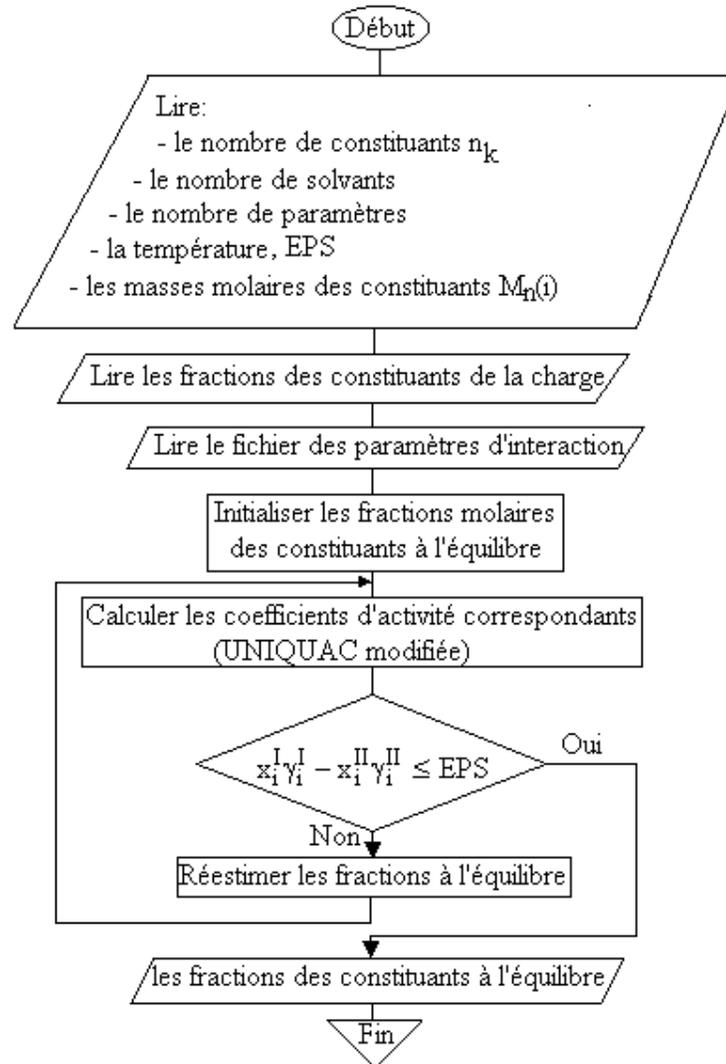
$$(\gamma_i x_i)^I = (\gamma_i x_i)^{II} \quad (4.86)$$

$$\sum_n x_i^I = 1 \quad (4.87)$$

$$\sum_n x_i^{II} = 1 \quad (4.88)$$

$$x_i^F = \theta x_i^I + (1 - \theta) x_i^{II} \quad (4.89)$$

Avec  $\theta$  la proportion de la charge allant vers la phase I et  $x_i^F$  est la fraction molaire du constituant i dans la charge.



**Figure 4.4:** Organigramme du programme de calcul de l'équilibre des phases

## *CHAPITRE V*

*RESULTATS ET DISCUSSION*

## CHAPITRE V

### RESULTATS ET DISCUSSION

Le modèle proposé dans le chapitre III est testé pour les trois systèmes mentionnés auparavant, dans le premier l'acide phosphorique est contaminé par l'ion  $Al^{3+}$ , dans le second par l'ion  $Fe^{3+}$  et dans le dernier par l'ion  $Cu^{2+}$ , le produit complexant utilisé dans les deux premiers systèmes est l'acide sulphonique dodécyl naphthalène (HDDNSA) dilué dans le kérosène, alors que le cuivre a été complexé par le diéthylthiocarbamate de sodium trihydrate (SDDT) en utilisant le chloroforme comme solvant..

L'étude expérimentale des deux premiers systèmes a été réalisée par El-Khairi [5-6] où les valeurs obtenues à partir des mesures expérimentales ont été rapportées, d'où l'opportunité de les comparer avec les résultats donnés par le modèle proposé dans ce travail. Pour la contamination avec le cuivre, les résultats obtenus pour les deux aspects, expérimental et théorique, sont présentés et discutés.

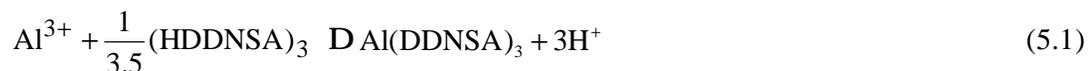
#### 5.1 Equilibres chimiques et processus de complexation

Dans cette partie, les résultats obtenus pour les trois cations concernant les différents équilibres chimiques ainsi que les processus de complexation, sont présentés comme suit:

##### 5.1.1 Effet de la concentration du ligand sur le rapport de complexation

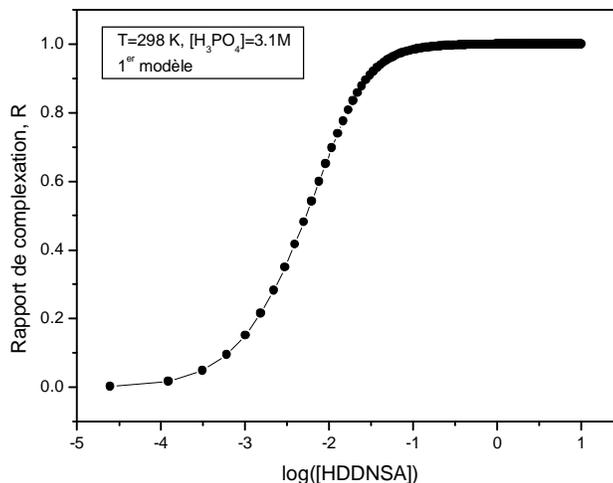
###### 5.1.1a Contamination avec $Al^{3+}$

Pour le système  $Al^{3+}$ - $H_3PO_4$ -HDDNSA l'étude expérimentale a permis de confirmer la formation d'un seul complexe selon la réaction suivante déjà mentionnée [5] :



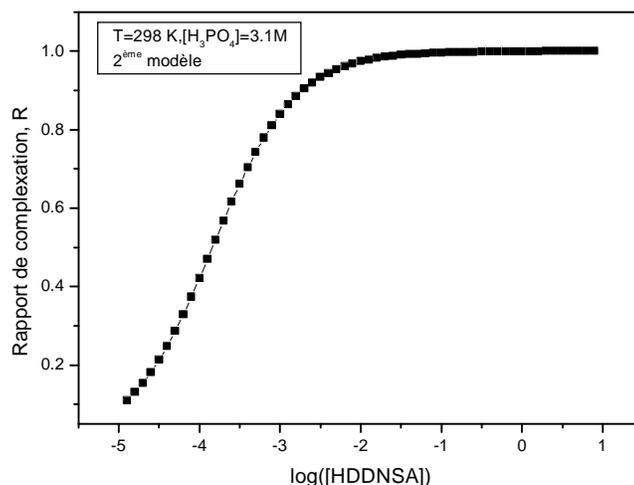
Pour ce cas, dans ce travail l'initiative a été prise de définir le rapport de complexation R comme étant la quantité totale de complexe formé sur celle initiale de l'ion (avant

complexation). Utilisant le modèle 1, les résultats obtenus sont montrés dans la figure 5.1 où d'après celle ci, on constate que ce rapport augmente avec la concentration du HDDNSA, ce qui



**Figure 5.1:** Effet de la concentration du ligand sur le rapport de complexation

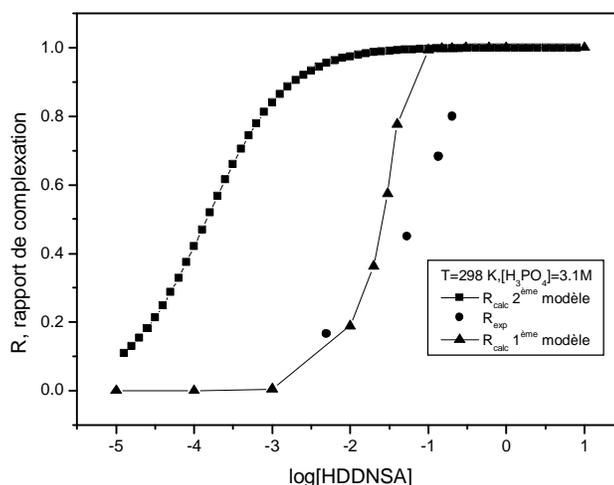
est en accord qualitativement avec les résultats expérimentaux de [5]. D'après cette figure aussi on peut voir que pour les faibles valeurs de HDDNSA le rapport R est pratiquement nul, d'où une quantité du complexe presque négligeable. Ceci peut être expliqué par le fait que les concentrations du contaminant étant déjà initialement assez faibles, alors pour une concentration faible de HDDNSA, l'éventuelle solvatation des ions métalliques empêchera leur complexation par les molécules du ligand. Aussi au-delà d'une certaine concentration du ligand (concentration critique inférieure), le rapport R montre une augmentation très rapide avant de se stabiliser au-delà d'une deuxième concentration (concentration critique supérieure), d'où l'atteinte d'une sorte de saturation dépendant directement des conditions opératoires adoptées. Donc cette étude peut aussi être considérée comme moyen de guider le choix de la concentration opératoire du ligand, d'où l'intérêt pratique de ce résultat.



**Figure 5.2:** Effet de la concentration du ligand sur le rapport de complexation

Les résultats obtenus à l'aide du deuxième modèle sont montrés dans la figure 2 et on peut dire qu'ils sont assez proches de ceux obtenus par le premier modèle avec toute fois un léger décalage entre les deux.

Les valeurs expérimentales de R ne sont pas disponibles dans la littérature mais des mesures de l'équilibre de phase pour quatre valeurs de concentration de HDDNSA ont été effectuée [5]. Ces résultats ont été exploités afin d'obtenir les valeurs correspondantes de R. La figure 5.3 ci dessous montre la comparaison entre les valeurs calculées et celles expérimentales.

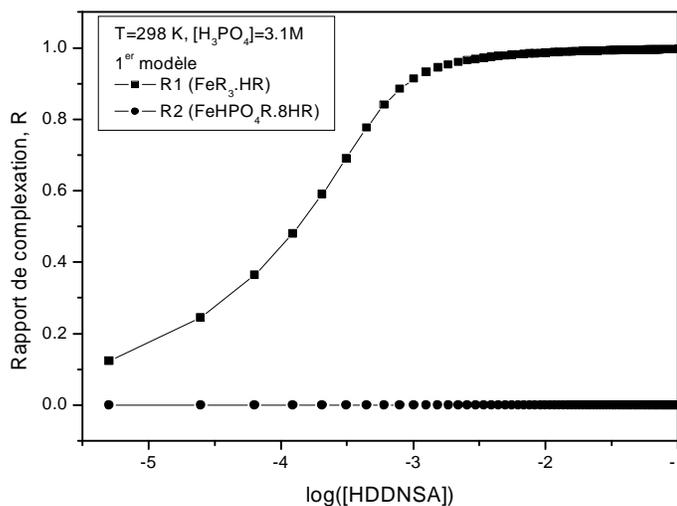
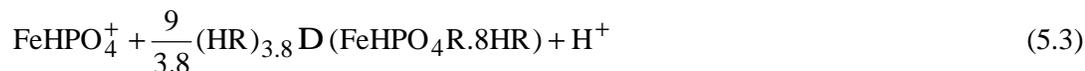


**Figure 5.3 :** Comparaison entre les deux modèles de calcul et les valeurs expérimentales

D'une manière générale, le 1<sup>er</sup> modèle semble être plus fiable vu le rapprochement avec les données expérimentales mais aussi parce qu'il tient compte de toutes les réactions chimiques se déroulant dans le système contrairement au second modèle qui ne prend en considération que les réactions de complexations, simplifiant ainsi le problème. Cependant plus de données expérimentales sont requises afin d'effectuer une meilleure comparaison.

### 5.1.1b Contamination avec Fe<sup>3+</sup>

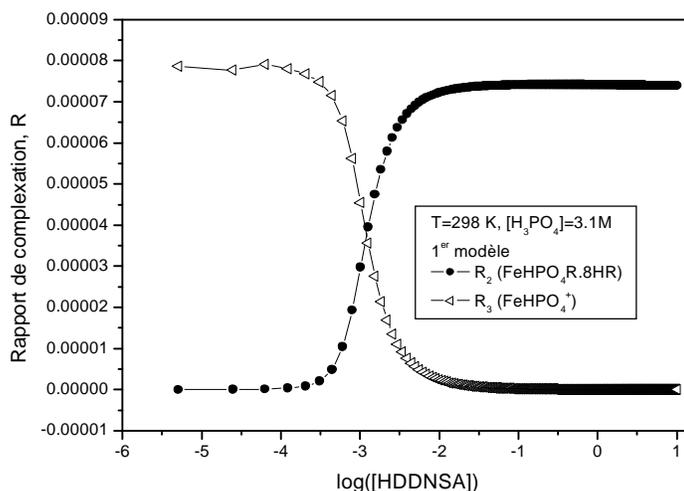
Comme déjà mentionné précédemment, pour le système Fe<sup>3+</sup>-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-HDDNSA il y a formation des deux complexes FeR<sub>3</sub>.HR et FeHPO<sub>4</sub>R.8HR, où R est le radical DDNSA, selon les deux réactions suivantes :



**Figure 5.4:** Effet de la concentration du ligand sur les rapports de complexation R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>

La figure 5.4 montre la variation des rapports de complexation, pour les deux complexes formés FeR<sub>3</sub>HR et FeHPO<sub>4</sub>R.8HR où il paraît clairement que la formation du premier complexe est nettement supérieure à celle du second, on peut même dire qu'à la concentration de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> de 3.1 M considérée, il n'y a pratiquement que la formation d'un seul complexe.

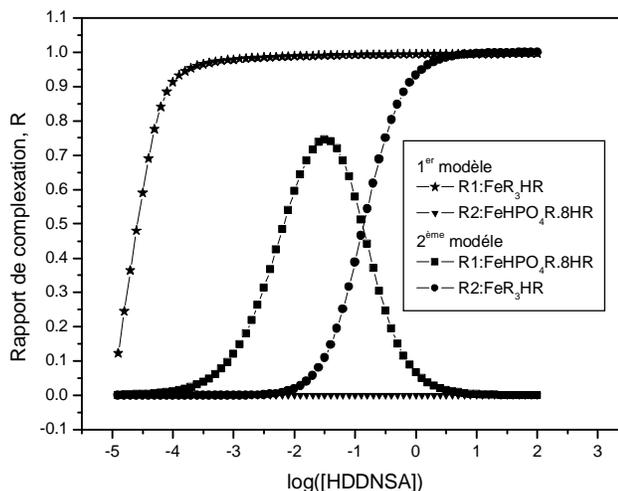
Afin de mieux observer l'effet de la concentration du ligand sur le rapport de complexation du second complexe, on a séparé les deux courbes et le résultat on peut le voir sur la figure 5.5 sur laquelle on a tracé les variations des rapports de complexation  $R_2$  et  $R_3$  de  $\text{FeHPO}_4\text{R.8HR}$  et de  $\text{FeHPO}_4^+$  respectivement, en fonction de la concentration du complexant. Les résultats reproduisent une symétrie qui s'explique par le fait que  $\text{FeHPO}_4^+$  disparaît afin qu'apparaisse le complexe  $\text{FeHPO}_4\text{R.8HR}$  et ceci est en concordance avec la réaction (5.3).



**Figure 5.5 :** Effet de la concentration du ligand sur les rapports de complexation  $R_2$  et  $R_3$

Ces résultats montrent que les rapports de complexation des constituants formés augmentent avec la concentration du ligand et que dans le cas de la contamination par le  $\text{Fe}^{3+}$  on peut dire que le complexe formé est essentiellement le  $\text{FeR}_3\text{HR}$ .

Le décalage entre les résultats du 1<sup>er</sup> et du second modèle, montrés par la figure 5.6, est beaucoup plus important que dans le cas de l'aluminium, ce qui peut être lié au plus grand nombre d'espèces présentes et aussi surtout à l'implication d'une des espèces provenant de la dissociation de l'acide phosphorique ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) dans le processus de complexation. Le fait que le deuxième modèle ne tient compte que des réactions de complexation, ignorant l'influence des autres réactions, l'a rendu moins fiable.



**Figure 5.6 :** Comparaison entre les deux modèles de calcul

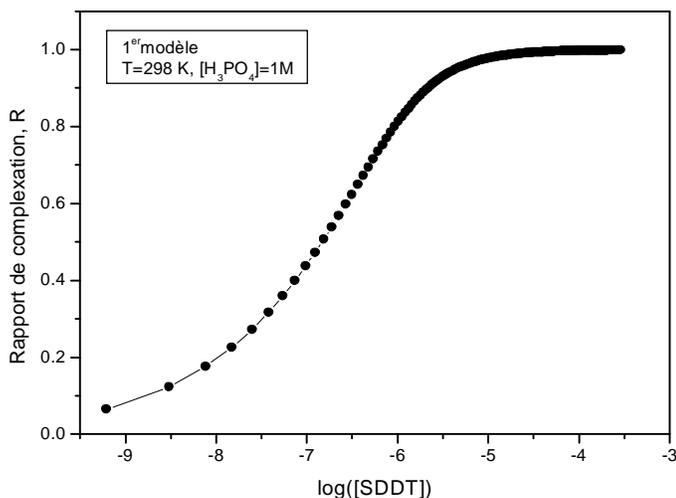
Donc d'après ces résultats, on peut dire que le 1<sup>er</sup> modèle donne des résultats beaucoup plus satisfaisants que le second, ce qui nous amène à le considérer dans la suite de cette étude, d'autant plus qu'il a été recommandé dans d'autres travaux [60].

### 5.1.1c Contamination avec $\text{Cu}^{2+}$

Comme il a été déjà expliqué auparavant l'élimination du cuivre a été effectuée par le SDDT selon la réaction suivante :



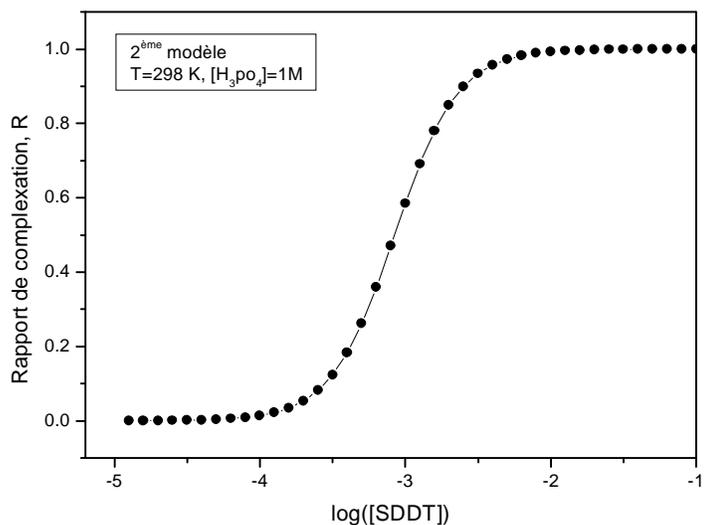
Il y a donc formation d'un seul complexe, le  $\overline{\text{CuL}_2}$ . L'extraction a été étudiée en premier à une concentration constante d'acide phosphorique de 1 M et à des différentes concentrations de SDDT. Les résultats obtenus par le premier modèle de calcul sont montrés sur la figure 5.7:



**Figure 5.7 :** Effet de la concentration du ligand sur le rapport de complexation

Le rapport R augmente rapidement avec la concentration du ligand ce qui montre l'efficacité du complexant utilisé et il se stabilise au-delà d'une concentration critique supérieure du ligand.

L'utilisation du deuxième modèle a permis d'obtenir la courbe représentée sur la figure 5.8 :

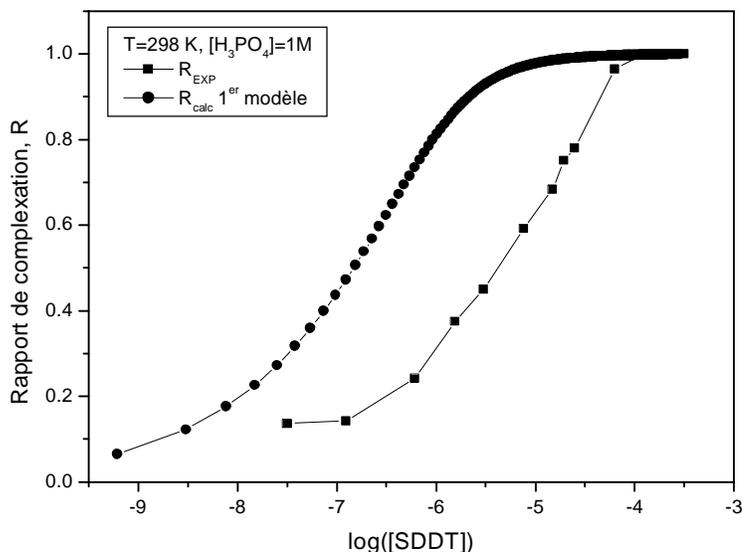


**Figure 5.8 :** Effet de la concentration du ligand sur le rapport de complexation

La courbe obtenue par le deuxième modèle est classique, on y constate l'apparition de la concentration critique inférieure du ligand, l'augmentation rapide du rapport de complexation

avec la concentration du ligand et la concentration critique supérieure. On observe aussi un décalage important avec les résultats obtenus par le premier modèle. Ceci est du aux mêmes raisons mentionnées auparavant dans les cas de la contamination par l'aluminium et le fer.

Afin d'évaluer l'efficacité du premier modèle, on compare les résultats obtenus par celui ci avec les résultats expérimentaux :



**Figure 5.9 :** Comparaison entre le 1<sup>er</sup> modèle de calcul et les valeurs expérimentales

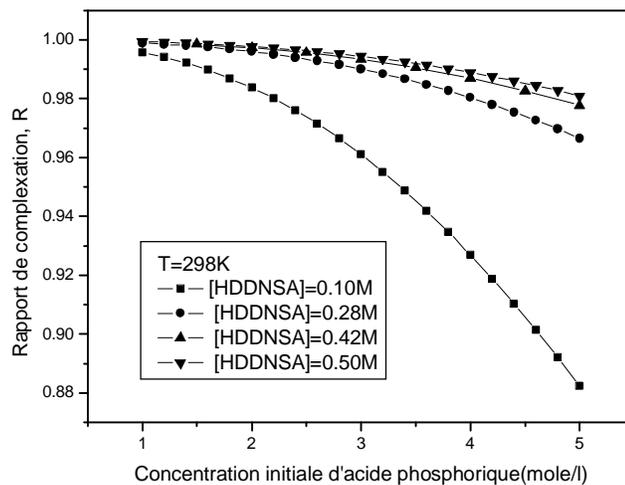
On constate que l'allure de la courbe expérimentale concorde avec celle obtenue par le biais du premier modèle avec tout de même un certain décalage Ceci nous permet donc d'encourager l'utilisation du premier modèle dans les calculs qui vont suivre.

## 5.2 Effet de la concentration de l'acide phosphorique sur le rapport de complexation

L'étude de l'influence de la concentration de l'acide phosphorique sur le rapport de complexation dans les cas de la contamination par l'aluminium et le fer a été effectuée à l'aide du premier modèle, ceci en fixant les concentrations du ligand et celles des contaminants.

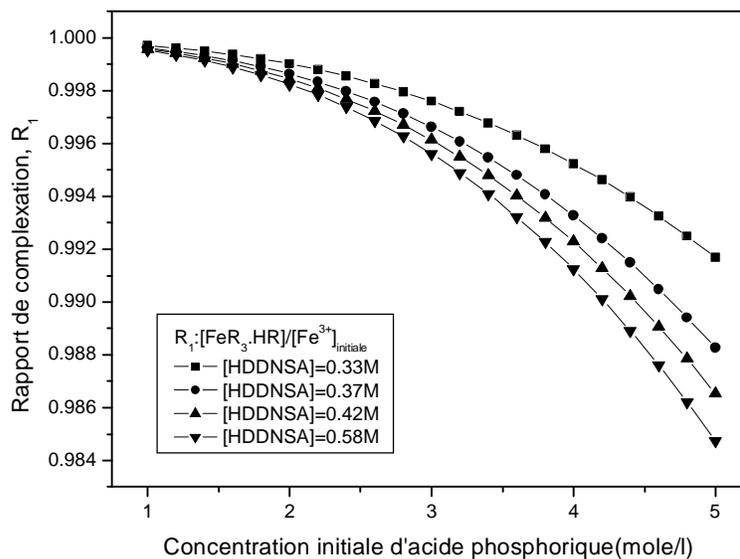
D'après la figure 5.10 on constate que la complexation des ions d'aluminium est défavorisée par l'augmentation de l'acidité et particulièrement pour les faibles concentration de complexant (HDDNSA). Ceci confirme les résultats dans [5] et est en accord avec les études effectuées sur d'autres systèmes [61-62]. Aussi de la même figure on peut voir que des rapports de complexation élevés sont obtenus pour des concentrations de complexant élevées, ce qui est en concordance avec la figure 5.1. L'effet de la concentration de l'acide est considérable à cause

de l'ion  $H^+$  qui intervient dans presque toutes les réactions et particulièrement celle de la formation du complexe.



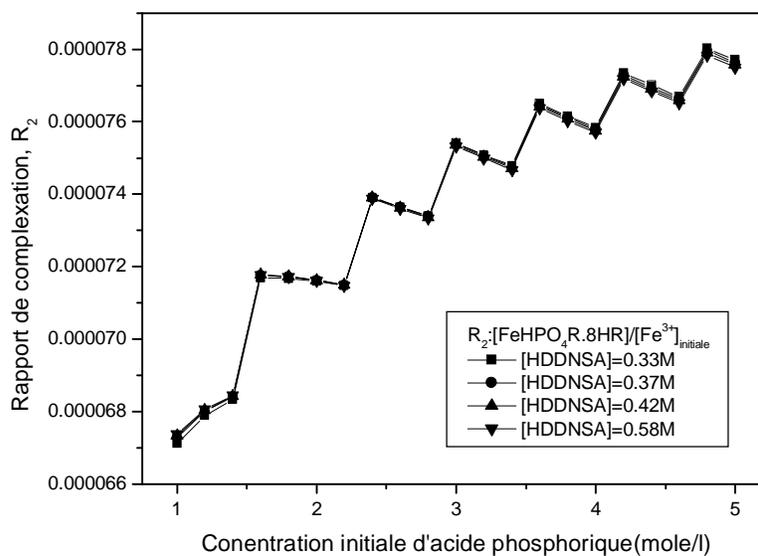
**Figure 5.10 :** Effet de la concentration de l'acide phosphorique sur le rapport de complexation

La figure 5.11 représente l'influence de l'acidité sur le rapport de complexation du  $FeR_3.HR$ . On constate que la formation du complexe diminue avec l'augmentation de l'acidité. Par ailleurs les rapports de complexations obtenus sont tous élevés et ce pour les différentes concentrations testées de ligand et d'acide phosphorique.



**Figure 5.11 :** Effet de la concentration de l'acide phosphorique sur le rapport de complexation R<sub>1</sub>

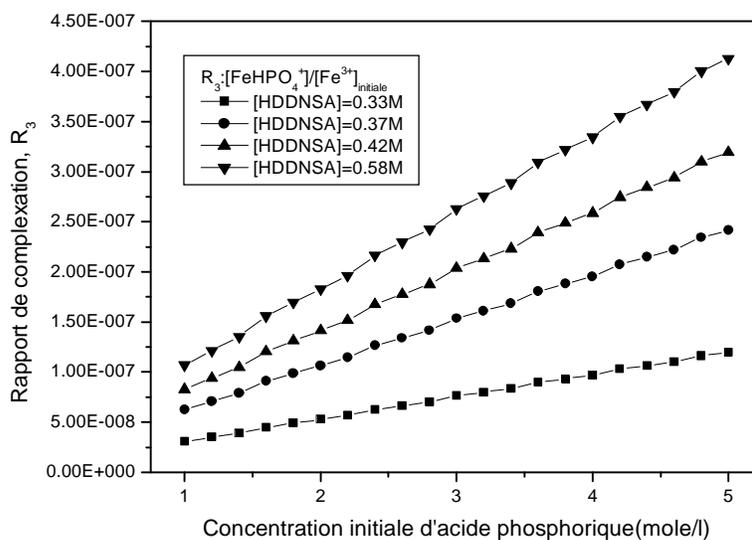
La figure 5.12 montre que la formation du complexe FeHPO<sub>4</sub>.8HR augmente avec l'acidité et que la variation de la concentration du ligand n'a pas d'influence sur le rapport de complexation.



**Figure 5.12 :** Effet de la concentration de l'acide phosphorique sur le rapport de complexation R<sub>2</sub>

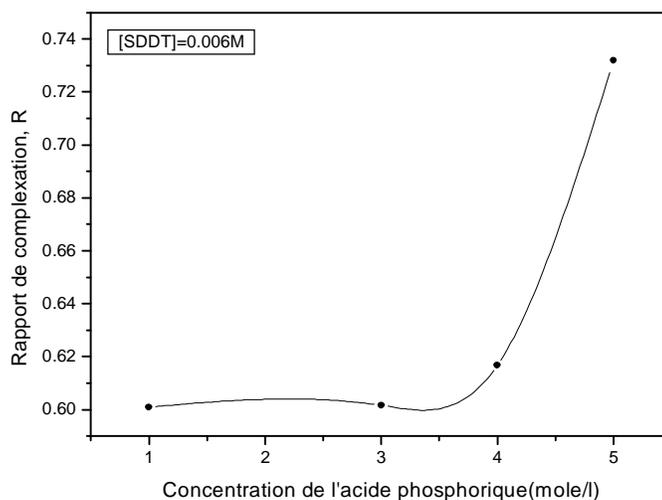
D'autre part on constate que la formation du complexe  $\text{FeHPO}_4 \cdot 8\text{HR}$  est négligeable devant celle du  $\text{FeR}_3 \cdot \text{HR}$  ce qui est en accord avec les résultats précédents de la figure 5.4.

La variation de la concentration initiale de l'acide phosphorique a une influence sur la formation du complexe  $\text{FeHPO}_4^+$  mais la quantité formée reste négligeable.



**Figure 5.13 :** Effet de la concentration de l'acide phosphorique sur le rapport de complexation  $R_3$

La courbe représentée sur la figure 5.13 a été obtenue à partir de résultats expérimentaux sur l'élimination du cuivre, elle montre que l'acidité a une influence modérée sur le rapport de complexation pour des concentrations d'acide phosphorique inférieures à 4M, par contre elle devient plus importante pour des concentrations plus élevées où on constate une augmentation visible de la formation du complexe  $\text{CuL}_2$ .



**Figure 5.14 :** Effet de la concentration de l'acide phosphorique sur le rapport de complexation

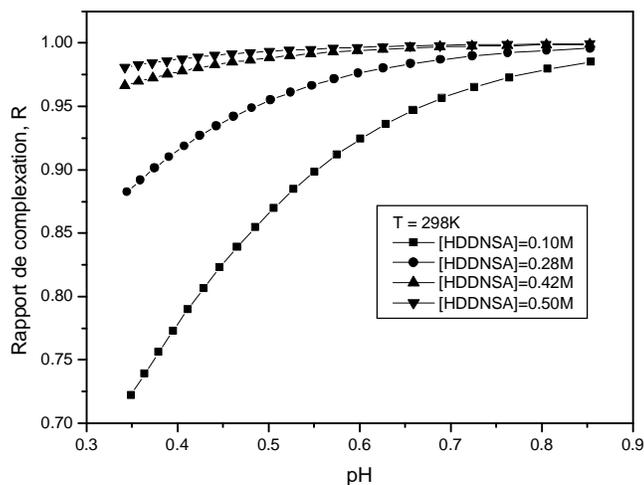
Malgré que le  $H^+$  n'intervient pas dans la réaction de complexation l'acidité a une influence ce qui prouve qu'il y'a d'autres réactions mises en jeux.

### 5.3 Effet du pH sur le rapport de complexation

En examinant les réactions se déroulant dans le système, on constate que la source des ions  $H^+$  est l'acide phosphorique  $H_3PO_4$  et ensuite par les éléments obtenus par sa dissociation. Ce qui permet de faire le lien direct entre le pH de la solution aqueuse et la concentration initiale de l'acide phosphorique. En effet pour observer l'effet du pH sur le rapport de complexation il suffit de changer la concentration initiale de l'acide phosphorique, tout en maintenant la concentration du complexant constante et de calculer la valeur du pH correspondante à l'aide du premier modèle.

#### 5.3.1 Cas de l'aluminium

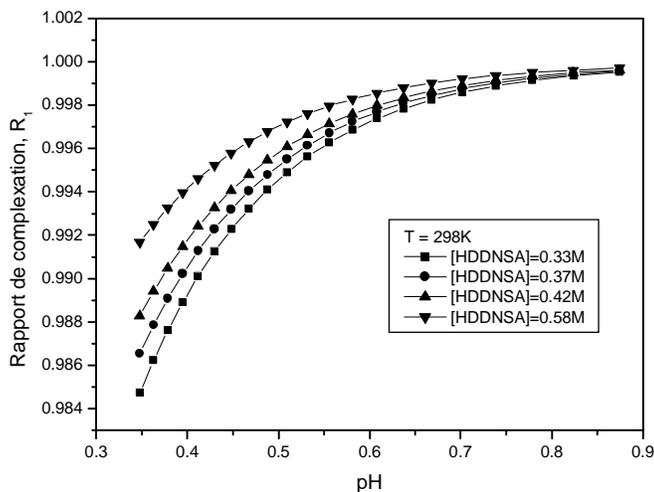
La Figure 5.15 montre que la formation du complexe diminue avec l'augmentation de l'acidité et spécialement pour les faibles valeurs de complexant. On constate aussi que la valeur du pH reste faible, inférieure à 1, et donc le milieu est fortement acide. Ceci est confirmé par la majorité des travaux concernant le même type de problème. Néanmoins les rapports de complexation restent élevés globalement ce qui permet de dire que la réaction de complexation n'est pas du tout entamée par la forte acidité du milieu.



**Figure 5.15 :** Effet du pH sur le rapport de complexation –cas de l’aluminium-

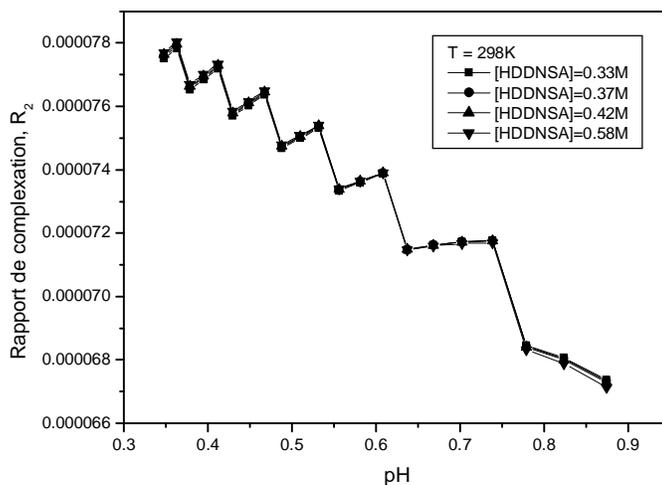
### 5.3.2 Cas du fer

Sur la figure 5.16 on observe l'effet du pH sur le rapport de complexation du  $\text{FeR}_3 \cdot \text{HR}$ , on constate qu'il est similaire à celui du cas de l'aluminium. Par contre pour le deuxième complexe



**Figure 5.16:** Effet du pH sur le rapport de complexation  $R_1$

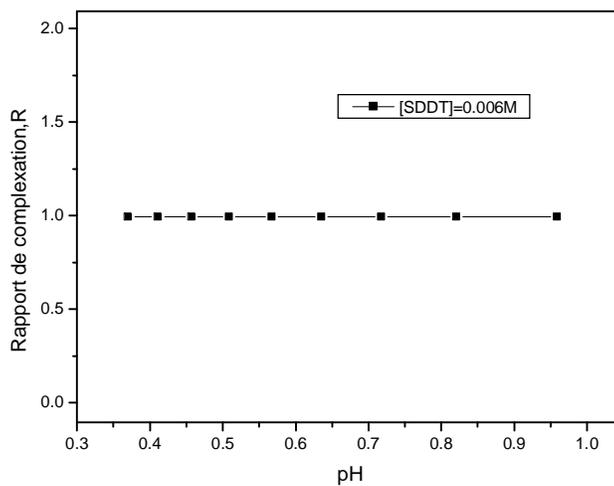
$\text{FeHPO}_4 \cdot 8\text{HR}$ , sa formation est favorisée par l'augmentation de l'acidité mais la quantité formée reste toujours négligeable comparée à celle du premier complexe.



**Figure 5.17:** Effet du pH sur le rapport de complexation  $R_2$

### 5.3.3 Cas du cuivre

L'effet du pH sur le rapport de complexation dans le cas de la contamination de l'acide phosphorique par les ions de cuivre est présenté sur la figure 5.18. Ces résultats ont été obtenus par le premier modèle.



**Figure 18:** Effet du pH sur le rapport de complexation – cas du cuivre

Vu que les ions  $H^+$  n'interviennent pas dans la réaction de formation du complexe  $\overline{CuL_2}$  ce modèle s'est avéré inefficace dans ce cas et n'a pas réussi à montrer l'influence du pH sur le

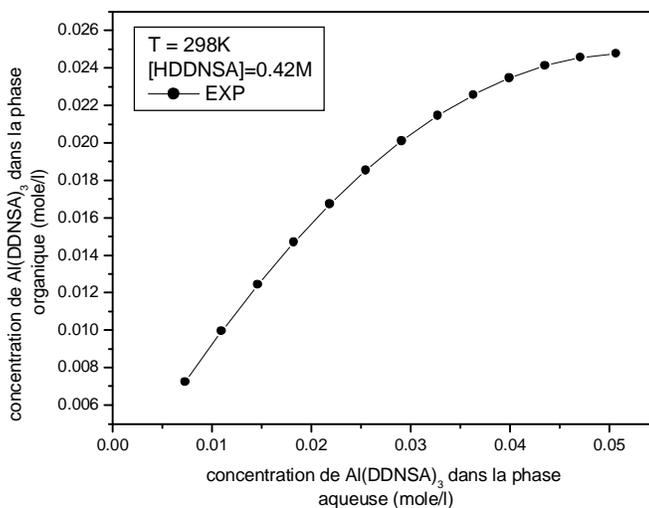
rapport de complexation pourtant constatée expérimentalement, où on a pu observé l'augmentation du rapport de complexation lorsque l'acidité devient extrêmement élevée.

## 5.4 Extraction des cations métalliques

### 5.4.1 Extraction des ions d'aluminium

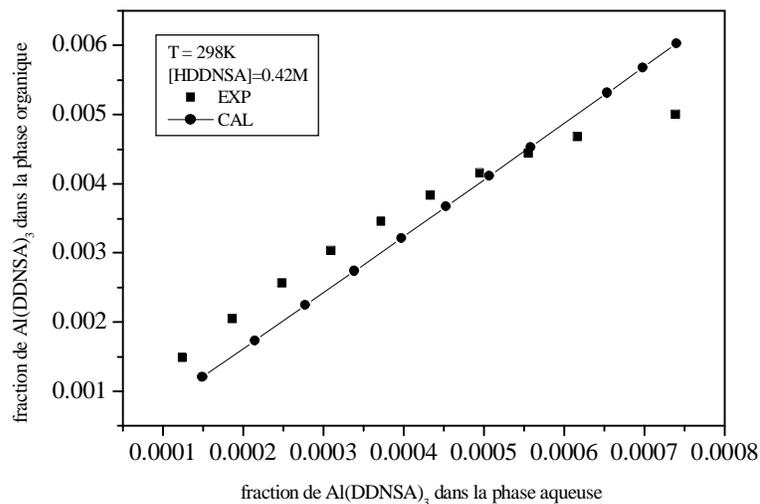
Dans les résultats expérimentaux rapportés dans [5], la courbe de distribution mesurée donne la concentration de l'aluminium dans la phase organique en fonction de celle totale de l'aluminium dans la phase aqueuse, sous forme libre ou complexée. A priori, pour être en conformité avec les lois de thermodynamiques et de transfert de matière qui expriment la majorité des grandeurs en fonction des concentrations du soluté, on a été amené à recalculer cette courbe de distribution à partir des valeurs expérimentales et des quantités totales de complexes formés utilisant le premier modèle décrit ci dessus.

La figure 5.19 montre la courbe de distribution pour le cas de l'aluminium, utilisant les concentrations du complexe  $\text{Al}(\text{DDNSA})_3$  dans chaque phase à l'équilibre. L'allure obtenue est typique des courbes de distribution pour un grand nombre de systèmes. Ceci conforte donc cette approche



**Figure 5.19 :** Courbe de distribution de  $\text{Al}(\text{DDNSA})_3$  entre les deux phases en équilibre

La distribution calculée en fractions molaires du complexe entre la phase organique est la phase aqueuse est montrée sur la figure 5.20 et elle est comparée à celle obtenue expérimentalement.

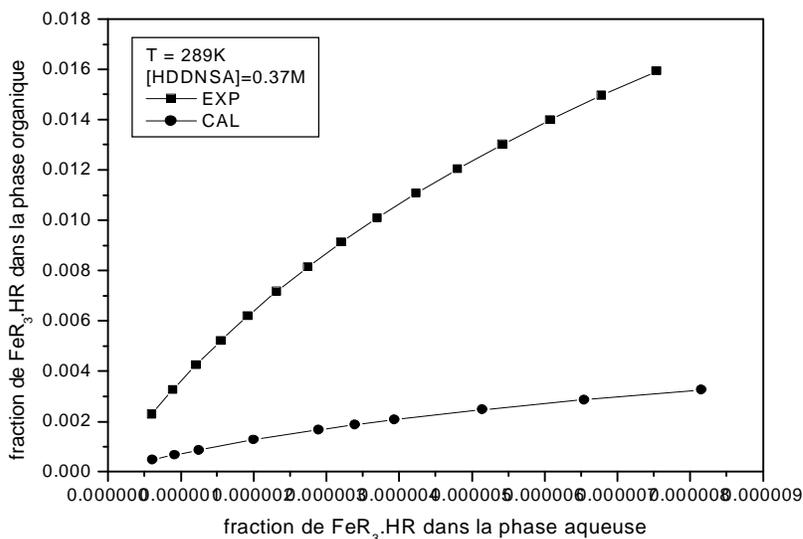


**Figure 5.20:** comparaison entre les courbes expérimentale et théorique de distribution de  $\text{Al(DDNSA)}_3$  entre la phase aqueuse et la phase organique

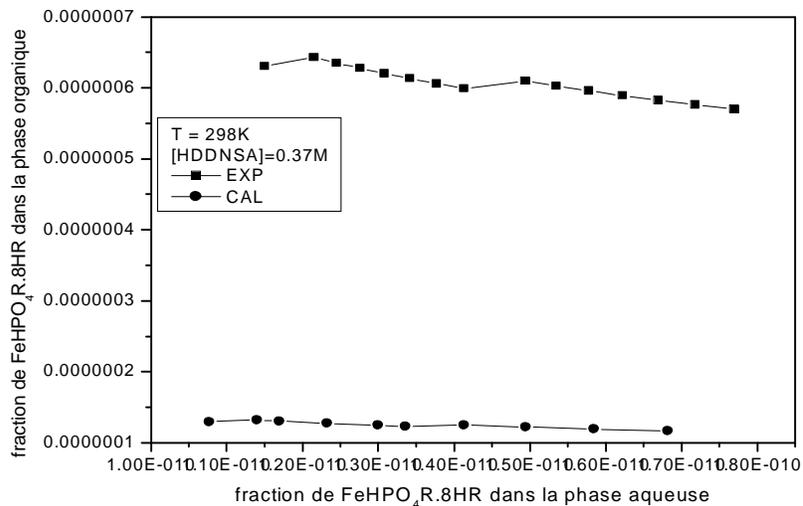
Dans la région de faibles concentrations, les points calculés sont presque alignés et on peut dire la même chose des résultats expérimentaux ce qui est en accord avec le cas des systèmes dilués. Cependant aux concentrations élevées, les points expérimentaux présentent une tendance à la saturation, contrairement aux résultats du modèle qui suivent le même alignement. De toute manière les contaminants sont généralement présents à de très faibles proportions et de la sorte la limite de saturation n'est généralement pas nécessaire. Bien qu'il y ait un écart entre les deux courbes, on peut dire qu'il n'est pas très important, ce qui encourage à améliorer et raffiner le modèle.

#### 5.4.2 Extraction des ions de fer

Analogiquement au cas de l'aluminium mentionné ci dessus, la même approche de calcul de la courbe de distribution à partir des données expérimentales rapportées dans [6], est encore utilisée pour donner les courbes expérimentales montrées sur les figures 5.21 pour une concentration de HDDNSA égale à 0.37M (valeur choisie expérimentalement). On constate que la formation du complexe  $\text{FeHPO}_4 \cdot 8\text{HR}$  est extrêmement inférieure à celle du  $\text{FeR}_3 \cdot \text{HR}$  voir négligeable, c'est pourquoi on a préféré présenter séparément, pour chaque complexe, la comparaison entre les points expérimentaux et ceux obtenus par le modèle.



**Figure 5.21:** comparaison entre les courbes expérimentale et théorique de distribution de  $FeR_3.HR$  entre la phase aqueuse et la phase organique

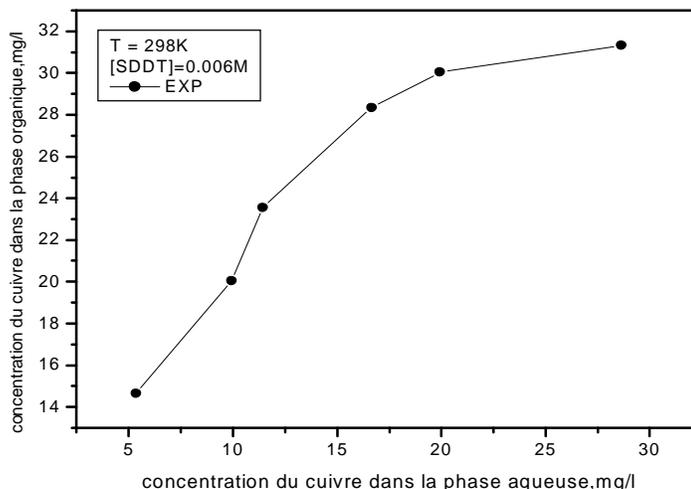


**Figure 22:** comparaison entre les courbes expérimentale et théorique de distribution de  $FeHPO_4R.8HR$  entre la phase aqueuse et la phase organique

Bien que les courbes expérimentales et calculées ont presque la même allure et évoluent dans le même sens, elles présentent toujours un écart qui va en augmentant.

### 5.4.3 Extraction des ions de cuivre

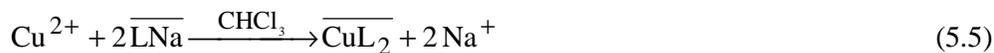
Les résultats obtenus expérimentalement concernant l'équilibre liquide-liquide, pour le cas du système  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{H}_3\text{PO}_4$ -SDDT, sont montrés sur la figure 5.23 :



**Figure 5.23 :** Courbe de distribution expérimentale –cas du cuivre-

On constate effectivement qu'à l'équilibre la phase organique est plus riche en cuivre que la phase aqueuse, ce qui montre l'efficacité du système choisi SDDT/Chloroforme. Ces résultats ont permis aussi de déterminer la valeur de la constante d'équilibre comme suit :

Connaissant la réaction de complexation du cuivre par le SDDT :



D'où l'expression de la constante d'équilibre :

$$k = \frac{|\overline{\text{CuL}_2}| |\text{Na}^+|^2}{|\text{Cu}^{2+}| |\overline{\text{LNa}}|^2} \quad (5.1)$$

$$\log k = \log |\overline{\text{CuL}_2}| + 2 \log |\text{Na}^+| - \log |\text{Cu}^{2+}| - 2 \log |\overline{\text{LNa}}| \quad (5.2)$$

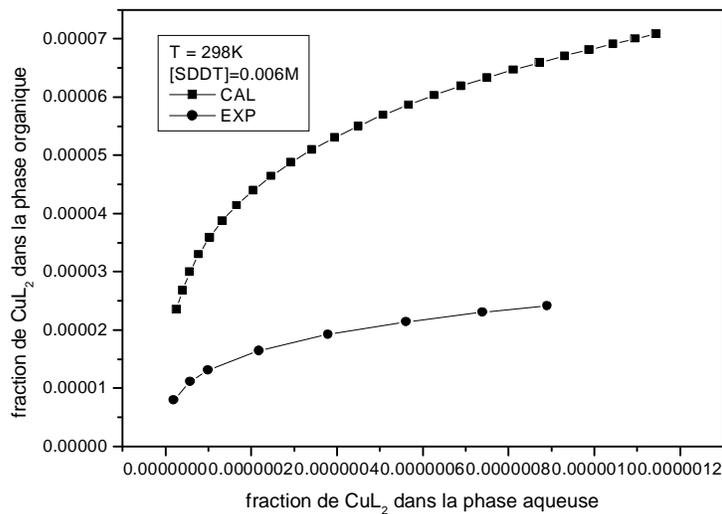
$$\log k = \log \frac{|\overline{\text{CuL}_2}|}{|\text{Cu}^{2+}|} + 2 \log |\text{Na}^+| - 2 \log |\overline{\text{LNa}}| \quad (5.3)$$

$$|\overline{\text{LNa}}| = |\overline{\text{LNa}}|_{\text{initial}} - 2|\overline{\text{CuL}_2}| \quad (5.4)$$

$$|\text{Na}^+| = |\overline{\text{LNa}}|_{\text{initial}} \quad (5.5)$$

En utilisant les résultats expérimentaux on trouve la valeur de la constante d'équilibre  $k=2,385$ .

Le traitement des données expérimentales de la figure 5.23 par le premier modèle, comme pour les deux cas précédents, nous a permis d'obtenir la courbe expérimentale de la figure 5.24.



**Figure 5.24 :** Comparaison entre les courbes expérimentale et théorique de distribution de  $\text{CuL}_2$  entre la phase aqueuse et la phase organique

Comme pour le cas du fer l'allure des courbes est similaire et le modèle montre toujours un écart par rapport aux résultats expérimentaux.

### 5.5 Extraction simultanée des ions de fer et d'aluminium

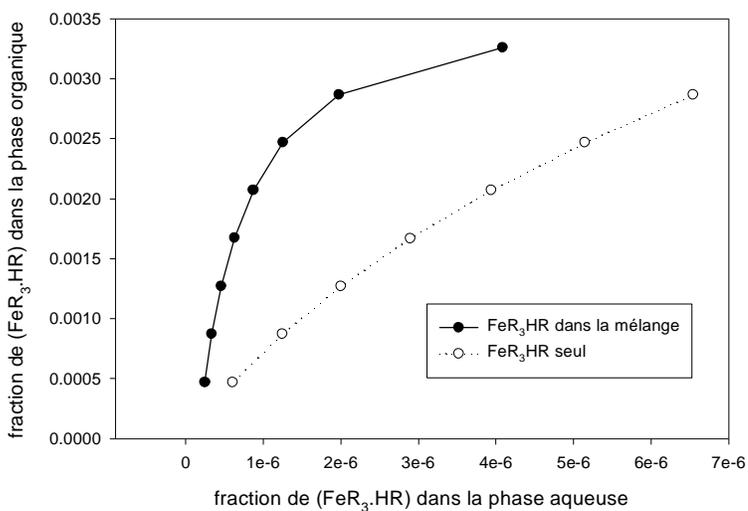
Un des intérêts de cette étude est bien sur la simulation du procédé de purification de l'acide phosphorique par extraction liquide-liquide, on sait d'après ce qui a précédé que l'acide obtenu par voie humide est chargé d'une multitude d'impuretés, donc pour s'approcher du système réel il convient de considérer la contamination de l'acide phosphorique par plusieurs ions métalliques simultanément. Malheureusement l'étude expérimentale qui a permis d'obtenir

les données nécessaires aux calculs notamment concernant les réactions de complexation n'a été effectuée que sur trois éléments.

Dans ce qui suit on va considérer la contamination de l'acide phosphorique par les ions d'aluminium et de fer en même temps et avec des quantités égales, l'ion du cuivre en est exclu vu que le complexant et le solvant utilisés pour son extraction sont différents de ceux utilisés pour l'aluminium et le fer.

Pour voir s'il a un effet du à la présence simultanée des ions métalliques dans la solution on a effectué une comparaison entre les courbes des différents complexes formés obtenus dans les deux considérations.

D'après la figure 5.25 on constate que la contamination de l'acide phosphorique par plusieurs ions en même temps rend l'extraction du fer meilleur par contre ceci a un effet négatif sur l'extraction de l'aluminium comme le montre la Figure 5.27



**Figure 5.25:** Effet de la présence des ions  $AL^{3+}$  sur l'extraction de  $FeR_3HR$

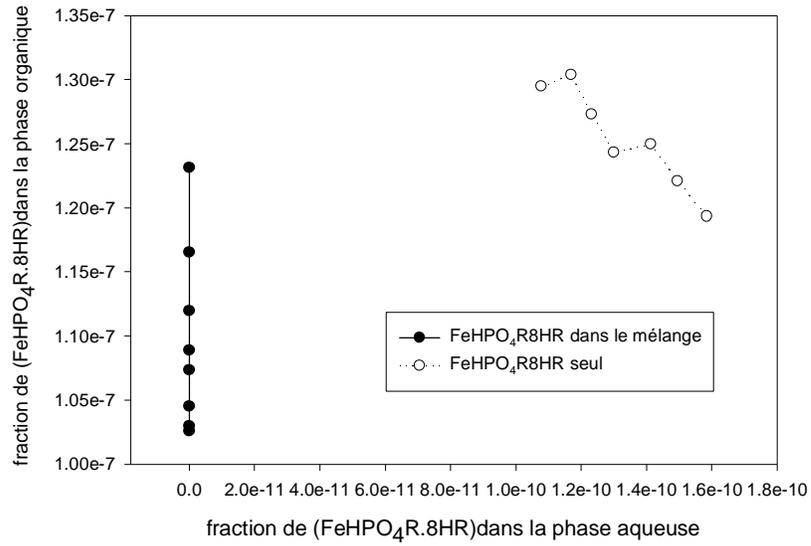


Figure 5.26 : Effet de la présence des ions  $\text{Al}^{3+}$  sur l'extraction de  $\text{FeHPO}_4\text{R.8HR}$

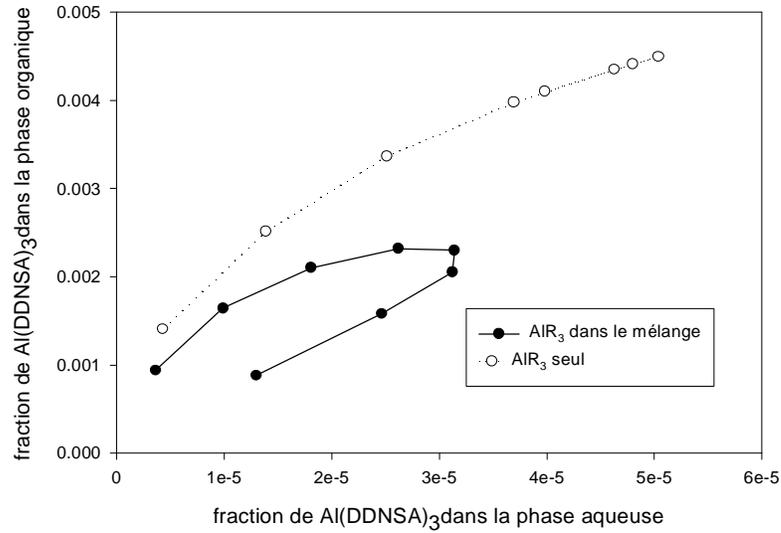


Figure 5.27 : Effet de la présence des ions  $\text{Fe}^{3+}$  sur l'extraction du  $\text{Al(DDNSA)}_3$

### 5.6 Les paramètres d'interaction

La minimisation de la fonction objective (4.80) par la méthode du simplexe à permis de déterminer les paramètres d'interactions nécessaires au calcul des coefficients d'activité par l'équation de l'UNIQUAC. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux suivants:

**Tableau 5.1 :** Paramètres d'interaction de référence  $a_{ij}^*$  (K) – cas de l'aluminium-

	H <sub>2</sub> O	Kérosène	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	H <sup>+</sup>
H <sub>2</sub> O	0	99.90329	9.99041	19.98098	109.8963	-9.990656	199.8147
Kérosène	599.4819	0	707.3943	89.92369	-304.7437	455.6204	499.5874
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	455.6511	-144.8901	0	257.8064	53.95987	26.8807	24.57166
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	499.6639	-345.7698	-657.5669	0	457.7015	697.55	-986.3702
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	249.8539	249.8556	249.8572	249.8588	0	249.8604	249.862
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	249.8747	249.8763	249.8778	249.8794	249.8809	0	99.95297
H <sup>+</sup>	249.44	249.8959	249.8974	249.8988	325.87	-567.7761	0
OH <sup>-</sup>	249.9131	249.9145	249.916	-349.8842	99.96748	-523.6232	468.8525
H <sub>5</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>-</sup>	149.9585	149.9593	9.997337	399.8956	1317.663	39.98998	59.98527
H <sub>6</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	249.9476	249.9488	-657.8684	109.9786	409.9219	-509.9056	609.89
Al <sup>3+</sup>	-309.9546	509.9277	-609.9164	209.9722	30.99604	-80.99005	24.99704
HR	80.99298	70.99417	609.9525	-30.99773	9.999311	249.9839	249.9851
AIR <sub>3</sub>	3011.913	235.9942	31.99934	10.99981	5.999917	86.99924	-9.99996
NH <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	-401.0095	64.00183	500.0161	46.00169	12.00048	-10.00044	478.0229

	OH <sup>-</sup>	H <sub>5</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>-</sup>	H <sub>6</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Al <sup>3+</sup>	HR	AIR <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>
H <sub>2</sub> O	299.7244	-3021.008	-228.8977	299.7316	59.94679	-49.95605	29.97387
Kérosène	459.6239	48.96031	305.7544	-49.96026	466.6323	-248.7013	147.8857
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-22.9834	35.87519	267.8104	248.5313	23.58334	9.993135	4.996605
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	656.5854	69.9563	-89.94441	799.5114	-699.577	599.6415	11.99291
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-61.76767	-49.97306	9.994677	59.96842	79.95842	29.98459	249.8732
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	99.95358	9.995422	-9.99548	49.9777	549.7579	249.8915	249.893
H <sup>+</sup>	-875.6606	-99.9619	586.7795	255.9053	249.9089	249.9103	249.9117
OH <sup>-</sup>	0	9.996912	245.53	149.9553	49.98537	149.9569	149.9577
H <sub>5</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>-</sup>	-69.98318	0	249.9412	249.9425	249.9438	249.945	-24.99462
H <sub>6</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	249.9561	249.9574	0	249.9586	249.9598	249.9609	249.9622
Al <sup>3+</sup>	-24.99716	24.99728	980.8977	0	-909.9088	319.9695	-49.99547
HR	-249.9863	599.9691	-549.9741	909.9619	0	309.9879	-525.9823
AIR <sub>3</sub>	-98.99995	6.000018	-13.00009	80.00098	901.0148	0	600.0115
NH <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	798.0411	-148.0082	369.0222	258.0164	852.0574	-74.10468	0

**Tableau 5.2:** Les paramètres  $\delta_{ij,m}$  (K)- cas de l'aluminium-

m = H <sub>2</sub> O						
j						
i	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0	36.80243	-21.00174	65.70438	7.000679	100.0105
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	310.3035	0	-710.6953	710.6953	44.04309	48.04701
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	180.1763	310.3035	0	51.04994	140.1371	-10.0098
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	250.2448	125.1224	650.6366	0	-987.9669	-6.005877
H <sup>+</sup>	-10.0098	200.196	-410.4015	310.3035	0	31.03036
OH <sup>-</sup>	600.5876	-110.1077	-910.8912	800.7838	630.6171	0
H <sub>5</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	478.468	147.9459	789.7727	278.2722	-59.05779	45.04408
H <sub>6</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	55.23013	531.6079	6528.387	22.92462	-535.4362	138.9892
Al <sup>3+</sup>	11.63639	-4542.445	11.43417	349.1335	-207.2028	624.8127
HR	98.59648	205.2007	-10.0098	141.1381	300.2938	123.1205
AlR <sub>3</sub>	800.7838	65.06367	130.1273	-200.196	14.01371	3.002939
NH <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	130.1273	-10.0098	450.4408	450.2448	250.2448	-360.3527

m = H <sub>2</sub> O						
j						
i	H <sub>5</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	H <sub>6</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Al <sup>3+</sup>	HR	AlR <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10.00112	36.0043	578.073	10.00134	365.3575	268.2625
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	228.2234	75.07346	484.474	478.4681	-410.4015	-410.4015
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	160.1567	900.8816	1211.185	165.1616	331.3242	158.1548
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	40.03918	125.1224	-300.2938	200.196	50.04899	610.5974
H <sup>+</sup>	-70.06857	30.02938	120.1175	330.3232	800.7838	170.1665
OH <sup>-</sup>	-210.2056	250.2448	-10.0098	478.468	-200.196	77.87804
H <sub>5</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0	-587.575	478.468	540.5288	10.63355	-94.20479
H <sub>6</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	87.05141	0	175.1714	-304.6968	19.63011	25.77429
Al <sup>3+</sup>	-141.2091	104.0245	0	-458.4485	0.920923	12.1233
HR	168.1645	100.098	45.04408	0	12.01175	122.1195
AlR <sub>3</sub>	140.1371	31.03036	10.0098	6.506365	0	-12.31186
NH <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	45.27559	12.37207	4.60446	-66.06465	25.3852	0

m = Kerosene						
j						
i	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0	25.00197	357.0309	68.00636	-67.00677	-21.00228
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	810.7932	0	10.0098	87.08521	5.004898	-15.01469
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	256.2508	-610.5974	0	15.01469	19.01861	50.04899
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	600.5876	300.2938	700.6857	0	730.7151	30.02938
H <sup>+</sup>	30.02938	510.4996	-60.05876	10.0098	0	2.001959
OH <sup>-</sup>	1.501469	110.1077	90.08817	710.6953	300.2938	0
H <sub>5</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>-</sup>	-657.6434	987.9668	-478.468	144.6415	144.141	-12.31186
H <sub>6</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	-31.77925	-31.77925	-7298.14	336.7311	54.74873	449.3486
Al <sup>3+</sup>	31.07985	-913.8943	1738.701	175.4702	604.0911	-2165.118
HR	-164.1606	55.05386	10.0098	-122.1195	14.01371	-115.1126
AlR <sub>3</sub>	-360.3527	695.6807	600.5876	10.0098	-23.02253	74.07248
NH <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	400.3919	369.3616	132.1293	250.2448	410.4015	-360.3527

m = Kerosene						
j						
i	H <sub>5</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>-</sup>	H <sub>6</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Al <sup>3+</sup>	HR	AlR <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	400.0464	46.00565	356.0464	-379.1347	487.477	-658.6443
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-44.04309	455.4456	10.0098	120.1175	130.1273	130.1273
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	130.1273	-110.1077	134.1312	-3613.535	241.236	-659.7299
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	125.1224	-900.8816	110.1077	10.0098	15.01469	-610.5974
H <sup>+</sup>	70.06857	110.1077	-310.3035	220.2155	-910.8912	10.71055
OH <sup>-</sup>	240.235	90.08817	700.6857	49.048	99.09697	687.673
H <sub>5</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>-</sup>	0	698.6836	600.5876	534.9358	444.4349	7.760697
H <sub>6</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	-287.6782	0	177.2775	-296.8927	20.62012	338.5596
Al <sup>3+</sup>	-757.7413	539.5281	0	650.8356	15.01469	60.05876
HR	99.09692	-311.3046	10.0098	0	9.99991	32.03134
AlR <sub>3</sub>	230.2253	40.03918	-500.4897	46.24472	0	4.604466
NH <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	63.53342	23.01317	13.00307	25.27473	36.2855	0

**Tableau 5.3** : Paramètres d'interaction de référence  $a_{ij}^*$  (K) – cas du fer-

	H <sub>2</sub> O	Kérosène	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	H <sub>5</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> O	0	1196.548	997.1454	2492.918	1007.16	1097.927	2493.079	2991.756	2018.263
CHCL <sub>3</sub>	1286.695	0	2402.314	1452.319	2094.733	2140.659	2143.697	1302.802	2444.049
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1224.067	2119.78	0	-1998.52	2131.056	267.410	248.170	23.54786	1247.319
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	655.6853	2165.696	2185.694	0	798.441	1696.716	1596.938	1000.100	1247.650
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1197.905	598.9622	798.629	2126.385	0	2495.798	2495.838	2495.878	2495.918
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1547.662	2496.268	2496.306	2496.343	2496.380	0	2496.418	2496.456	3255.427
H <sup>+</sup>	2496.783	2496.818	2496.854	2496.889	-3046.24	998.7831	0	2520.673	2066.541
OH <sup>-</sup>	1498.379	2107.749	2397.471	1316.629	399.589	2157.809	-699.298	0	2497.527
H <sub>5</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>-</sup>	109.9024	409.641	-509.559	609.48	2497.902	2497.932	2497.963	2497.993	0
H <sub>6</sub> P <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	-80.9425	2498.257	-24.9828	2498.314	980.349	-909.407	2318.514	249.842	80.9499
Fe <sup>3+</sup>	-249.864	599.681	-549.713	909.5367	309.845	-525.743	3010.56	235.889	31.985
FeHPO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-12.9949	79.96995	631.637	601.0481	-401.700	64.11179	500.8733	46.0803	12.02096
HR	853.4883	-74.2317	36.8653	25.0436	-21.0366	357.6237	65.811	68.1187	701.2228
FeR <sub>3</sub> HR	46.08036	579.0096	356.621	10.0174	-421.735	365.637	487.850	268.468	-659.149
FeHPO <sub>4</sub> R8HR	44.0768	2504.367	48.08384	-15.026	228.398	-44.0768	75.131	455.794	484.8455
NH <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	130.2271	180.3144	256.447	310.541	-611.065	51.0890	15.0262	140.244	19.0332

	H <sub>6</sub> P <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	Fe <sup>3+</sup>	FeHPO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	HR	FeR <sub>3</sub> HR	FeHPO <sub>4</sub> R8HR	NH <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>
H <sub>2</sub> O	1225.817	3191.409	1057.176	-249.3390	3191.607	6004.3310	1703.59
CHCL <sub>3</sub>	24.93.977	2442.93	2142.907	2450.226	2139.998	1255.0910	1251.124
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	498.936	498.945	2341.096	2652.493	457.0589	696.57840	985.0073
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2046.181	2495.385	2495.427	2495.469	2495.511	1259.615	-499.1187
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2495.957	2495.997	1018.382	998.4297	1018.414	-99.84612	5012.352
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	-567.211	-874.796	-99.86411	586.2108	255.6595	249.6711	2496.747
H <sup>+</sup>	2107.521	2043.327	1498.278	2147.563	1498.319	1498.339	1498.359
OH <sup>-</sup>	2497.560	2497.591	2497.623	2497.655	249.7686	249.7717	-657.4075
H <sub>5</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>-</sup>	2498.023	2498.052	-309.762	509.614	-609.546	209.846	30.9776
H <sub>6</sub> P <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	0	70.9569	609.6364	2999.244	999.425	249.8591	249.8618
Fe <sup>3+</sup>	10.995	0	599.738	86.9629	-9.9958	-98.9598	5997.624
FeHPO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-10.0174	478.835	0	799.3938	-148.258	369.6445	258.4508
HR	-67.117	100.1747	-21.03668	0	10.01747	400.6988	36.0628
FeR <sub>3</sub> HR	310.541	811.415	-711.240	10.0174	0	711.2402	87.1519
FeHPO <sub>4</sub> R8HR	10.0174	478.835	120.2096	-410.716	130.227	0	-410.7161
NH <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	-10.0174	50.0873	160.2795	130.227	901.5721	-110.1922	0

**Tableau 5.4 :** Les paramètres  $\delta_{ij,m}$  (K)- cas du fer-

m = H <sub>2</sub> O							
j							
i	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	H <sub>5</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>-</sup>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0	1212.113	165.2882	331.5782	158.276	250.4367	125.2183
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	50.08735	0	611.0653	-10.0174	200.3494	-410.716	310.5416
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	601.0481	-110.1922	0	-911.589	801.397	631.1006	-210.366
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	790.3782	278.4857	-59.1030	0	45.0786	-588.025	478.835
H <sup>+</sup>	-535.861	139.0993	808.3911	175.3057	0	-304.941	119.813
OH <sup>-</sup>	-141.3182	104.1084	58.10131	0.921631	12.14179	0	98.6720
H <sub>5</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>-</sup>	25.04.367	1202.096	1202.096	1202.096	1202.096	1202.096	0
H <sub>6</sub> P <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	1222.131	1202.096	1202.096	1202.096	1202.096	1222.131	1222.131
Fe <sup>3+</sup>	1202.096	1202.096	1202.096	1202.096	1202.096	1222.131	1121.957
FeHPO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1202.096	1222.131	1202.093	1214.117	1202.096	1202.096	1202.096
HR	1001.747	100.1747	121.2113	5008.733	2504.367	2504.367	2404.192
FeR <sub>3</sub> HR	2404.192	2103.668	2113.686	12020.96	1202.096	1202.096	1222.131
FeHPO <sub>4</sub> R8HR	123.2149	123.2149	123.2149	123.2149	123.2149	1235.153	1325.311
NH <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	123.2149	123.2149	123.2149	123.2149	1235.153	123.2149	2504.367

m = H <sub>2</sub> O							
j							
i	H <sub>6</sub> P <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	Fe <sup>3+</sup>	FeHPO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	HR	FeR <sub>3</sub> HR	FeHPO <sub>4</sub> R8HR	NH <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	651.1354	-988.723	-626.091	40.0698	125.21830	-300.5240	200.3494
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	31.05414	-70.1223	30.0524	120.2096	330.5764	801.3976	170.2969
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	250.4367	-10.0174	478.835	-200.349	77.93962	478.8351	148.0536
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	540.9432	10.6418	-94.2795	55.2741	532.0014	6533.392	22.94287
H <sup>+</sup>	25.7941	11.6453	538.939	11.4426	349.3938	-207.3615	625.2681
OH <sup>-</sup>	205.3581	-10.0174	141.2463	300.524	2504.367	2504.367	2504.367
H <sub>5</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>-</sup>	1202.096	1202.096	1202.096	120.2096	120.2096	1202.096	1202.096
H <sub>6</sub> P <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	0	1222.131	120.2096	1202.096	1222.131	1202.096	1202.096
Fe <sup>3+</sup>	1212.113	0	560.978	1202.096	120.2096	5219.101	1202.096
FeHPO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1202.096	1202.096	0	3205.591	200.349	2003.493	1001.747
HR	2304.019	2304.019	2604.542	0	2304.019	2604.542	2604.542
FeR <sub>3</sub> HR	1202.096	1222.131	1214.117	1214.117	0	123.2149	123.2149
FeHPO <sub>4</sub> R8HR	1325.311	1325.311	123.2149	123.2149	13.02271	0	1325.311
NH <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	2504.367	2504.367	2504.367	2554.455	2504.367	2504.367	0

m = Kérosène							
j							
i	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	H <sub>5</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>-</sup>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0	134.234	-3616.30	241.420	-660.220	601.048	300.524
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	15.0262	0	-611.065	30.0524	510.890	-60.1048	10.0174

$\text{HPO}_4^{2-}$	1.50262	110.1922	0	90.1572	711.2402	300.524	240.419
$\text{PO}_4^{3-}$	-478.835	144.7524	144.2515	0	-12.3209	699.2191	601.048
$\text{H}^+$	54.7892	449.7065	-287.9099	177.417	0	-297.109	20.6351
$\text{OH}^-$	758.322	39.0681	651.3105	15.0262	60.1048	0	-164.286
$\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$	1202.096	1202.096	1202.096	1202.096	1202.096	1202.096	0
$\text{H}_6\text{P}_8\text{O}_8$	1202.096	1202.096	1202.096	1202.096	1202.096	1222.131	1222.131
$\text{Fe}^{3+}$	1202.096	2103.668	1202.096	1202.096	1202.096	1202.096	1121.957
$\text{FeHPO}_4^+$	1222.131	12261.38	1222.131	1202.096	1202.096	1202.096	1202.096
HR	110.1922	1222.131	1202.096	2504.367	2504.367	5008.73	2604.542
$\text{FeR}_3\text{HR}$	2604.542	2304.019	1202.096	1202.096	1202.096	1202.096	121.2113
$\text{FeHPO}_4\text{R8HR}$	123.2149	123.2149	123.2149	123.2149	1235.153	123.2149	1325.311
$\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2^{3-}$	123.2149	123.2149	1234.152	123.214	123.2149	123.2149	2504.367

m = Kérosène							
j							
i	$\text{H}_6\text{P}_8\text{O}_8$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{FeHPO}_4^+$	HR	$\text{FeR}_3\text{HR}$	$\text{FeHPO}_4\text{R8HR}$	$\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2^{3-}$
$\text{H}_3\text{PO}_4$	701.222	731.275	30.0524	125.218	-901.572	110.1922	10.01747
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	2504.367	70.1222	110.192	-310.541	220.384	-911.5897	10.7191
$\text{HPO}_4^{2-}$	90.1572	701.222	49.0855	99.1729	688.20	-658.1475	988.7239
$\text{PO}_4^{3-}$	535.359	444.775	17.7841	-31.803	-31.8037	-7303.735	337.0015
$\text{H}^+$	338.8104	31.1044	-914.594	1740.03	175.598	604.554	2166.779
$\text{OH}^-$	55.09608	10.0174	-122.213	14.0244	2504.36	250.436	2504.367
$\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$	1202.096	1324.30	1222.131	1232.14	1202.09	1202.096	1202.096
$\text{H}_6\text{P}_8\text{O}_8$	0	100.174	1202.096	1202.09	120.209	1202.096	1202.096
$\text{Fe}^{3+}$	150.262	0	3547.184	1202.09	1202.096	1202.096	1001.747
$\text{FeHPO}_4^+$	1202.096	1202.09	0	3205.59	2003.493	2003.493	100.1747
HR	2113.686	2103.66	2113.686	0	2404.192	2113.686	2604.54
$\text{FeR}_3\text{HR}$	1202.096	1123.96	11242.6	123.214	0	123.2149	1234.152
$\text{FeHPO}_4\text{R8HR}$	1325.311	1235.15	123.214	123.214	13.0227	0	13254.12
$\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2^{3-}$	2504.367	2504.36	2504.367	2504.36	2504.367	2504.367	0

**Tableau 5.5 :** Paramètres d'interaction de référence  $a_{ij}^*$  (K) – cas du cuivre-

	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CHCl}_3$	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{H}^+$
$\text{H}_2\text{O}$	0	99,75459	9,975670	19,951750	109,86980	110,86960	-199,7669
$\text{CHCl}_3$	707,2325	0	89,79942	-304,3263	455,5216	499,4800	45,952560
$\text{H}_3\text{PO}_4$	257,7538	53,948910	0	26,875360	-24,56672	-22,97882	35,868100
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	457,6153	697,41920	986,1864	0	656,46360	69,943410	-89,92793
$\text{HPO}_4^{2-}$	249,8171	249,81900	-61,75721	-49,96455	0	9,992985	59,958340
$\text{PO}_4^{3-}$	99,93715	99,93785	9,993855	-9,993925	49,969990	0	549,67370
$\text{H}^+$	-875,5347	-99,94757	586,6960	255,86910	249,87400	249,87560	0
$\text{OH}^-$	9,995611	245,4983	149,9361	49,97902	149,93800	149,93890	149,93990
$\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$	249,9122	249,9137	249,9153	249,9167	-24,99182	249,91980	249,92120

$H_6P_8O_8$	249.9330	249.9344	249.9359	249.9373	-309.9240	509.87790	-609.8573
$Cu^{2+}$	-909.8276	319.941	-49.99107	80.985980	70.988080	609.9009	-30.99513
LNa	309.9644	-525.9424	3011.684	235.9766	31.99698	10.99902	5.999496
$CuL_2$	599.9738	-400.9843	63.99782	499.9852	45.99888	11.99976	-9.99985
$Na^+$	36.80089	25.00068	-21.00068	357.0132	65.70113	68.00314	7.000356
$SO_4^{2-}$	578.0500	356.0325	10.00095	-358.1327	365.4543	487.6062	268.3336

	OH <sup>-</sup>	$H_5P_2O_8^-$	$H_6P_8O_8$	$Cu^{2+}$	LNa	$CuL_2$	$Na^+$	$SO_4^{2-}$
$H_2O$	299.6531	-3020.279	-228.843	299.6613	59.93281	-49.944	29.9669	599.3441
$CHCl_3$	48.94990	305.6898	-49.9497	466.5345	-248.649	147.85	455.557	-144.860
$H_3PO_4$	267.7575	248.4830	23.57862	9.991198	4.99564	499.568	-345.70	-657.442
$H_2PO_4^-$	799.3658	-699.4506	599.5337	11.99077	249.8095	249.811	249.813	249.815
$HPO_4^{2-}$	79.94505	29.97962	249.8319	249.8338	249.8356	249.837	249.839	249.841
$PO_4^{3-}$	249.8535	249.8552	249.8569	249.8586	249.8604	249.862	325.822	-567.694
$H^+$	249.8773	249.8789	249.8806	249.8822	-349.837	99.9541	-523.55	468.7912
OH	0	149.9409	9.996119	399.8473	1317.505	39.9852	59.9781	-69.9749
$H_5P_2O_8^-$	-657.796	0	109.9666	409.8782	-509.851	609.825	249.930	249.9315
$H_6P_8O_8$	209.9520	30.99310	0	-80.9824	24.99471	-24.994	24.9949	980.8091
$Cu^{2+}$	9.998484	249.9635	249.9647	0	-249.966	599.921	-549.93	909.8907
LNa	86.99319	-9.99260	-98.9932	5999.615	0	-12.999	79.9957	900.9553
$CuL_2$	477.9949	797.9961	-147.999	369.0014	258.0024	0	852.012	-74.1015
$Na^+$	-67.0037	100.0060	-21.0013	10.00069	400.0294	36.0028	0	46.00378
$SO_4^{2-}$	-658.819	310.3858	811.0083	-710.883	10.0124	710.883	87.1083	0

Tableau 5.6: Les paramètres  $\delta_{ij,m}$  (K)- cas du cuivre-

m = H <sub>2</sub> O						
j						
i	$H_3PO_4$	$H_2PO_4^-$	$HPO_4^{2-}$	$PO_4^{3-}$	$H^+$	OH <sup>-</sup>
$H_3PO_4$	0	44.054780	48.059750	228.28380	75.093370	484.60250
$H_2PO_4^-$	-10.01245	0	160.19920	901.12020	1211.5060	165.20540
$HPO_4^{2-}$	40.04980	125.15560	0	-300.37350	200.24900	50.06225
$PO_4^{3-}$	30.03734	120.1494	330.4108	0	800.9960	170.2116
$H^+$	-10.01245	478.5950	-200.2490	77.898760	0	478.5950
OH <sup>-</sup>	540.6722	10.63636	-94.23021	55.24492	531.74830	0
$H_5P_2O_8^-$	119.7569	25.781120	11.639470	-4543.649	11.43714	349.2261
$H_6P_8O_8$	12.135410	98.62260	205.2552	-10.01245	141.17550	300.37350
$Cu^{2+}$	1201.494	1201.494	1201.494	1201.494	1201.494	1201.494
LNa	1201.494	1201.494	1201.494	1221.519	1221.519	1221.519
$CuL_2$	1201.494	1201.494	1201.494	1201.494	1221.519	1121.394
$Na^+$	1201.494	1221.519	1201.494	1213.508	1201.494	1201.494
$SO_4^{2-}$	1001.245	1001.245	100.124	121.1506	5006.224	2503.112

m = H <sub>2</sub> O							
j							
i	H <sub>5</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>-</sup>	H <sub>6</sub> P <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	Cu <sup>2+</sup>	LNa	CuL <sub>2</sub>	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	478.5950	-410.5104	-410.5104	180.2241	310.3858	51.06348	140.1743
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	331.4120	158.1967	250.3112	125.1556	650.8093	-988.2285	-6.007469
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	610.7593	-10.01245	200.2490	-410.510	310.3858	31.03859	-70.08714
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	600.7469	-110.1369	-911.1328	800.996	630.7843	-210.2614	250.3112
H <sup>+</sup>	147.9837	789.9821	278.3460	-59.07343	45.05602	-587.7306	478.595
OH <sup>-</sup>	6530.117	22.93081	-535.5789	139.0262	87.07396	175.2178	-304.7804
H <sub>5</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>-</sup>	0	-207.2576	624.9730	-141.2466	104.0525	58.07218	0.921170
H <sub>6</sub> P <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	2503.112	0	2503.112	2503.112	2503.112	1201.494	1201.494
Cu <sup>2+</sup>	120.1494	120.1494	0	1201.494	1201.494	1221.519	1201.494
LNa	120.1494	1201.494	1221.519	0	1201.494	1201.494	1201.494
CuL <sub>2</sub>	1211.506	560.697	1201.494	120.1494	0	5216.484	1201.494
Na <sup>+</sup>	1201.494	12014.94	1201.494	3203.984	200.249	0	2002.49
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2503.112	2402.988	2302.863	2302.863	2603.237	2302.863	0

m = CHCl <sub>3</sub>						
j						
i	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0	5.006225	-15.01867	-44.05478	455.5664	10.012450
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	50.06225	0	130.16180	-110.1369	134.1668	-3614.493
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	125.1556	-901.1202	0	110.1369	10.01245	15.01867
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	110.1369	-310.3858	220.2738	0	-911.1328	10.71346
H <sup>+</sup>	700.8713	49.060990	99.12323	687.8550	0	-657.8179
OH <sup>-</sup>	535.0781	444.5526	17.77554	-31.78766	-31.78766	0
H <sub>5</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>-</sup>	20.62542	338.6494	31.08809	-914.1364	1739.163	175.5157
H <sub>6</sub> P <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	60.077468	164.2041	55.06846	10.01245	-122.1519	14.01743
Cu <sup>2+</sup>	1201.494	1201.494	1201.494	1201.494	1323.646	1221.519
LNa	1201.494	1201.494	1201.494	1221.519	1221.519	100.1249
CuL <sub>2</sub>	2102.614	1201.494	1201.494	1201.494	1201.494	1121.394
Na <sup>+</sup>	1221.519	12255.23	1221.519	1201.494	1201.494	1201.494
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	100.1245	110.1369	1221.519	1201.494	2503.112	2503.112

m = CHCl <sub>3</sub>							
j							
i	H <sub>5</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>-</sup>	H <sub>6</sub> P <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	Cu <sup>2+</sup>	LNa	CuL <sub>2</sub>	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	120.1494	130.1618	130.1618	256.3186	-610.7593	15.01867	19.02365
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	241.3000	-659.9047	600.7469	300.3735	700.8713	730.9087	30.0373
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-610.7593	30.03734	510.6348	-60.07468	10.01245	2.002489	70.08714
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1.501867	110.1369	90.11203	710.8838	300.3735	240.2987	90.11203
H <sup>+</sup>	988.2285	-478.595	144.6799	144.1793	-12.31507	698.8688	600.7469
OH <sup>-</sup>	-7300.077	336.8227	54.76308	449.4689	-287.7575	177.3246	-296.9685

$\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$	0	604.2512	2165.693	757.9425	39.04855	651.0031	15.01867
$\text{H}_6\text{P}_8\text{O}_8$	2503.112	0	250.3112	2503.112	1201.494	1201.494	1201.494
$\text{Cu}^{2+}$	1231.531	1201.494	0	1201.494	1201.494	1201.494	1201.494
LNa	1201.494	1201.494	120.1494	0	1201.494	1201.494	1201.494
$\text{CuL}_2$	150.1867	3545.408	1201.494	1201.494	0	1201.494	1001.245
$\text{Na}^+$	12014.949	1201.494	1201.494	3203.984	2002.490	0	2002.490
$\text{SO}_4^{2-}$	5006.224	2603.237	2112.626	2102.614	2112.626	2402.988	0

**Tableau 5.7 :** les paramètres de volume ( $r_k$ ) et de l'aire de surface ( $q_k$ )

	$\text{H}_2\text{O}$	kérosène	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{H}^+$	$\text{OH}^-$	$\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$	$\text{H}_6\text{P}_8\text{O}_8$
$r_k$	0.92	1.5	1.2	1	1	1.6	1	1	1	1
$q_k$	1.4	2.4	1	1	0.996	0.996	1	1	1	1

	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{FeHPO}_4^+$	HR	$\text{FeR}_3\text{HR}$	$\text{FeHPO}_4\text{R}_8\text{HR}$	$\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2^{3-}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{AlR}_3$
$r_k$	3	1	1	0.996	1	0.996	3	1
$q_k$	0.996	1	3	0.997	0.997	0.997	0.996	3

	$\text{CHCl}_3$	$\text{Cu}^{2+}$	LNa	$\text{CuL}_2$	$\text{Na}^+$	$\text{SO}_4^{2-}$
$r_k$	2.87	1	1	1	3	1
$q_k$	2.41	1	1	1	3	1

*CONCLUSION GENERALE*

## **CONCLUSION GENERALE**

Alors que les acides minéraux courants ont pour base de production des matières simples et pures ou faciles à purifier: soufre, azote de l'air, chlorure de sodium, etc., l'acide phosphorique est obtenu à partir de phosphates minéraux complexes. Les phosphates contiennent un grand nombre d'impuretés dont les impuretés cationiques, notamment le sodium, le potassium, le magnésium, l'aluminium et le fer etc. L'acide phosphorique produit par la voie humide contient la majorité des impuretés présentes dans le minerai principalement les métaux lourds et certains éléments radioactifs. La recherche bibliographique effectuée lors de cette étude a permis d'établir l'importance de la purification de l'acide phosphorique obtenu par ce procédé à travers le nombre considérable de travaux portant sur ce sujet. Il est à noter que la majorité de ces recherches ont surtout traité le problème d'extraction de l'uranium de par l'importance de celui-ci et d'élimination du cadmium de par sa grande toxicité.

La grande complexité de la composition de l'acide obtenu par la voie humide explique le fait que la plus part des travaux de recherche se sont basés exclusivement sur des procédures expérimentales, la composition de l'acide phosphorique peut être considérée comme étant le principal obstacle devant l'élaboration d'un modèle de calcul et de simulation du procédé de sa purification.

Dans cette étude on a tenté de développer un modèle qui traite ce problème malheureusement en limitant le nombre d'impuretés présentes dans l'acide, simplifiant ainsi le système, mais tout en gardant pour objectif de se rapprocher du système réel.

Le modèle proposé est basé sur deux grands axes, il fait intervenir simultanément la modélisation des équilibres chimiques se déroulant dans la solution et celle des équilibres physiques de phases pour la méthode de séparation utilisée.

La modélisation des équilibres chimiques a permis de déterminer les concentrations des différentes espèces présentes dans la solution d'acide dont le nombre varie entre 15 et 18 selon

les éléments utilisés pour la contamination de l'acide phosphorique. Ce modèle a permis aussi, à base d'expériences numériques, d'étudier l'effet de certains paramètres sur la complexation des ions métalliques, tels que l'effet de la concentration initiale de l'agent complexant et l'effet du degré d'acidité du milieu. La comparaison entre les résultats calculés et ceux obtenus expérimentalement permet de considérer le modèle élaboré comme étant très encourageant.

La méthode de séparation utilisée pour l'élimination des cations métalliques de l'acide est l'extraction liquide-liquide, exploitant ainsi le fait que les complexes formés à partir des cations métalliques ont tendance à se dissoudre dans les solvants organiques. Les résultats expérimentaux obtenus par cette étude confirment l'efficacité de cette méthode de séparation.

Le modèle élaboré pour le calcul de l'équilibre de phases a permis d'une part de déterminer les paramètres d'interactions entre les différentes espèces présentes dans l'acide phosphorique, et d'autre part de prédire la distribution des complexes formés entre les deux phases organique et aqueuse. A fin de vérifier la fiabilité du modèle une comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats calculés a été effectuée. On a constaté alors que l'accord est plus qualitatif que quantitatif parfois même avec des écarts assez importants, d'où la nécessité d'améliorer le modèle en incluant d'autres paramètres.

En maintenant l'objectif de rapprocher le modèle du système réel où l'acide phosphorique contient un nombre considérable d'impuretés, on a testé le cas où l'acide contient deux espèces contaminantes. Les résultats permettent de conclure que la présence de plusieurs impuretés dans la solution influe considérablement sur la formation des complexes quantitativement.

Finalement le résultat le plus important obtenu par ce travail a été surtout la manipulation de modèles de thermodynamiques et de cinétiques et la façon dont a été fait le lien entre un équilibre chimique et physique. Ce travail démontre aussi l'importance des modèles tels que l'UNIQUAC dont l'utilisation n'a pas été seulement pour le calcul du coefficient d'activité mais a été étendue pour modéliser un procédé assez complexe tel que la purification de l'acide phosphorique.

Le modèle élaboré est certes destiné à simuler le processus de purification de l'acide phosphorique mais il peut être facilement adapté à d'autres systèmes similaires.

En conclusion, cette étude doit être considérée comme un premier pas dans la modélisation du processus de purification de l'acide phosphorique par extraction liquide-liquide, en partant des principes fondamentaux des équilibres chimiques et de thermodynamique d'où les possibilités qui restent à exploiter.

# *BIBLIOGRAPHIE*

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] MICHAEL SCHORR, ISRAEL J. LIN, Wet Process Phosphoric Acid Production Problems and Solutions, Industrial minerals, 1997, N°355, pp. 61-71
- [2] SAOUD A., NABIEV M., MIMOUN H., Utilisation du diéthylthiocarbamate pour la purification de l'acide phosphorique des métaux lourds par extraction liquide-liquide.
- [3] AYADI ABDEL MONEIM, Elimination du Cadmium dans l'Acide Phosphorique, Information Chimie N°345, février 1993
- [4] TOYE D., SCHLITZ M., Sept./Oct., Elimination des Métaux Lourds par Précipitation Biologique, Tribune de l'eau No 565/5, 1993
- [5] M.I. EL KHAIARY, Extraction of Fe(III) from Phosphoric Acid by HDDNSA, Chem. Eng. Technol. 20, 1997, pp. 338-341.
- [6] M.I. EL KHAIARY, Extraction of Al(III) from Phosphoric Acid by HDDNSA, Elsevier Science B.V., 1997, pp. 13-16
- [7] ROGER LEVIEL, Mémento Technique de l'Eau. Edition 1989.
- [8] ECKENFELDER W.W., Gestion des Eaux Usées Urbaines et Industrielles TEC & DOC, Edition 1982,

- [9] SILEM A., BOUALIA A., KADA R., MELLAH A., Adsorption of organic matter from phosphoric acid using activated carbon: batch-contact time study and linear driving force models, The canadian journal of chemical engineering, vol 70. juin 1992.
- [10 ] JOHN WANTE, Métaux Lourds Délicate Epuration, Belgian Business & Industrie, Dossier Ecotop, juin 1995, pp. 87-91.
- [11] Magnesium removal from phosphoric acid, New process demonstrated in Tunisia, Phosphorus & Potassium N°148, 1987.
- [12] DALIL-ESSAKILI J., Procédé d'extraction par solvants d'impuretés contenues dans l'acide phosphorique, pp.1190-1193.
- [13] Technique de l'Ingénieur, Opérations Chimiques Unitaires - extraction liquide-liquide, J3, pp. J27551-275514, 1989
- [14] INCZEDY J., 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.
- [15] BLUMBERG R., solvent extr Rev, pp.1-93, 1971
- [16] MANGIN P. Int chim, N°152, pp.135, 1976.
- [17] NITSU M., SEKINE T., J. Inorg Nucl Chem, N°38, pp.1053, 1976.
- [18] J. Chem. Eng. Data, N°33, pp. 211-214, 1988.
- [19] R.E. TREYBAL, Liquid Extraction 2<sup>nd</sup> Edition Mc Graw Hill, New York 1963
- [20] STRENSTROM S., ALY G., Hydrometallurgy, N°14, pp.231, 1985.

- [21] BERGRET M., Recovery of Uranium from Phosphates, Uranium Institute of London pp 113-118, 1979
- [22] FITOUSSI R., MUSICAS C., Sep. Sci. Technol., N°15, pp.845, 1985.
- [23] NOIROT P.A., WOZNIAK M., Hydrometallurgy, N°13, pp.229, 1985.
- [24] BRCIC I., FATOVIC I., MELES S., POLLA E., RADOSEVIC M., Hydrometallurgy, N°18, pp.117, 1987.
- [25] KOUDSI Y., KHORFAN S., ZEIN A., Effects of operating variables on the extraction of uranium from phosphoric acid by factorial design, J. Radioanal. Nuc. Chem., Letters, vol 214 N°4, pp.285-290, 1996.
- [26] BUNUS F., MIU I., DUMITRESCU R., Hydrometallurgy, N°35, pp.375-389, 1994.
- [27] KOUDSI Y., KHORFAN S., SHLWEIT H., Effect of oxydation –reduction on the extraction of uranium from phosphoric acid by DEHPA/TOPO, J. Radioanal. Nuc. Chem., Vol.198, N°1, pp.237-245, 1995.
- [28] KOUDSI Y., KHORFAN S., Effect of organic diluents on extraction of uranium from phosphoric acid, J. Radioanal. Nuc. Chem., Letters, vol 199 N°5, pp.339-345, 1995.
- [29] MERRITT R.C., Extractive Metallurgy of Uranium, Colorado school of Mining & Research, 1971.
- [30] HURST F.J., Recovery of uranium from wet phosphoric acid, Ind. Eng. Chem. Process & Development, vol 11, N°1, 1972.
- [31] TYBURCE B., Actualité Chimique, N°7, pp.27-35, Sept. 1982.

- [32] KOLARIC Z., GMELIN, Handbook of Inorganic Chemistry, 8th ed, Springer-Verlag, New York, pp.135, 1982.
- [33] SPILIARD, Ind Miner, pp.342, Avril 1984.
- [34] KOULEHERIS A. P., Chem. Eng., N°87, pp.82, 1980
- [35] BERRY, Chem. Eng. Prog., N°77, pp.76, 1981
- [36] KHORFAN S., AFINIDAD LX, N°503, pp.116-121, Enero-Febrero 2003
- [37] BRUCE F.R., Solvent Extraction in Ore Processing, Progress in Nuclear Energy Series III, Vol 2, Pergamon Press, p3, 1958.
- [38] SKOROVAROV J. I., Solvent Extraction for Cleaning Phosphoric Acid in Fertilizers, J. Radional. Nucl. Chem., Aricles, Vol. 229, N°1-2, pp. 111-116, 1998.
- [39] ALMELA A., ELIZAIDI M.P., The extraction of Titanium, Chromium, Cadmium from phosphoric acid solutions by p(1,1,3,3 tetramethylbutyl) phenyl phosphoric acid in kerosene diluent, Hydrometallurgy, N°37, pp117-121, 1995.
- [40] RICKELTON W. A., The extraction of Cd from a mixture of phosphoric & chloric acids, Solvent Extraction & Ion Exchange, VOL. 17, N°6, pp1507-1513, 1995
- [41] BAIRD T.C., Baird, HANSON M H, Handbook of Solvent Extraction , John Wiley & Sons, New york, 1983.
- [42] RITCEY G. M., ASHBROOK A. W., Solvent Extraction Part I, Elsevier Science Publishers Amsterdam, 1984
- [43] STAS J., PAREAU D., CHESNE A., DURAND G., Bull. Soc. Chim. Fr. N°127, pp.360-366, 1990.

- [44] GRIMM R., KOLARIC Z., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, N°36, pp.189, 1974.
- [45] RICE N.M., SMITH M.R., *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, N°25, pp.379, 1975.
- [46] CASAS I., MIRALLES N., SASTRE A., AGUILAR M., *Polyhedron*, N°5, pp.2039, 1986.
- [47] ALONSO A.I., URTIGA A.M., ZAMORA S., IRABIEN A., ORTIZ I., Kinetic Modelling of Cadmium removal from Phosphoric Acid by Non-dispersive Solvent Extraction , *Journal of Membrane Science*, N°130, pp 193-203, 1997
- [48] ELMORE K.L., HATFIELD J.D., DUNN R.L., JONES A.D., Dissociation of Phosphoric Acid Solutions at 25°C , *The Journal of Physical Chemistry*, pp. 3520-3525, 1965
- [49] DEVORE J.A., A simple Numerical Method for Solving Complex Equilibria, *J Chem. Educ.*, Vol.65, N°10, pp. 868-870, 1988
- [50] CHANGFA JIANG, Thermodynamics of Aqueous Phosphoric Acid Solution at 25°C , *Chemical Engineering Science*, Vol 51, N° 5, pp 689-693, 1996
- [51] AULAS F., TYBURCE B., RUMEAU M., Mise au point d'un Programme de Calcul des Diagrammes de Répartition des Complexes à Force Ionique Variable, *Talanta* Vol. 25, pp. 511-518, 1978
- [52] CHEN C.C., EVANS L.B., Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte systems. Part II, *Electrolyte Systems AIChE J.*, 32 :44
- [53] PITZER K.S., Electrolyte Theory improvements since Debye and Huckel, *Acc. Chem. Res.* , 10 :371
- [54] MAURER G., PRAUSNITZ J. M., *Fluide Phase Equilibria* , N°13, pp.269, 1983

- [55] MARCIO J.E. , CARDOSO M., O'CONNELL J., Activity Coefficients in Mixed Solvent Electrolyte Solutions, Elsevier Science Publishers, pp. 315-325, 1986
- [56] RASMUSSEN P., KIKIC I., FERMEGLIA M., UNIFAC Prediction of Vapor-Liquid Equilibria in Mixed Solvent-Salt Systems, Chem. Eng.Science, Vol. 46, N°11, pp. 2775-2780, 1991
- [57] MACEDO E. A., SKOVBOG P., RASMUSSEN P., Calculation of Phase Equilibria for Solutions of Strong Electrolytes in Solvent-Water Mixtures, Chemical Engineering Science, Vol 45, N°4, pp 875-882, 1990
- [58] SANDER B., FREDENSLAND A., RASMUSSEN P, Calculation of Vapour-Liquid Equilibria in Mixed Solvent/Salt Systems using an Extended UNIQUAC Equation, Chemical Engineering Science, Vol 41, N°5, pp 1171-1183, 1986
- [59] SANDER B., FREDENSLAND A., RASMUSSEN P, Calculation of Vapour-Liquid equilibria in Nitric Acid-Water-Nitrate Salt Systems using an Extended UNIQUAC Equation, Chemical Engineering Science, Vol 41, N°5, pp 1185-1195, 1986
- [60] NELDER J. A., MEAD R., Comp..J., 7,7 :308, 1965
- [61] GAONGAR A., NEUMAN R., Sep. Purif. Methods, vol 13, N°2, pp.141-152, 1984.
- [62] KUNITA E., TSUBIO I., KUTSAWA Y., INGHAM J., J. Chem. Eng. Jpn., vol 18, N°4, pp.303-307, 1985.
- [63] COTE G., CALDENTY M., BAUER D., Extraction liquide-liquide du Nickel (II) et du Cobalt(II) en milieu Acide par formation de Complexes à ligands mixtes, Analisis, Elsevier 18, pp 313-318, 1990

*TRAVAUX PUBLIES*

## ERRATUM

### Les fautes d'orthographe et de grammaire:

<b>Page</b>	<b>paragraphe</b>	<b>ligne</b>	<b>erreur</b>	<b>correction</b>
1		17	intervenant	intervenant
4	Schéma		échappement	échappement
8		2	déjà faite	déjà été faite
19	4	15	intervenant	intervenant
15	1.7	1	ce	se
20	2.1	a. dernière	ternaire	ternaires
24		2	peut être	peuvent être
34		1	fabriquer	fabriqué
35	3.1.2.	3	sulfate de ferrique	sulfate ferrique
40	4.1.3	4	à fin	afin
41	4.1.3a	7	sont obtenus	sont obtenues
60		7	leur	leurs
61		6	effectuée	effectuées
66		2	du	dû
73		a. dernière	est	et
77	5.5	1	bien sur	bien sûr
78		7	du	dû
89		9	des ces recherches	de ces recherches
25	3.1.1b	14	D <sub>2</sub> EHPA	D2EHPA
29		2	DE2HPA	D2EHPA

## Erreur page 64

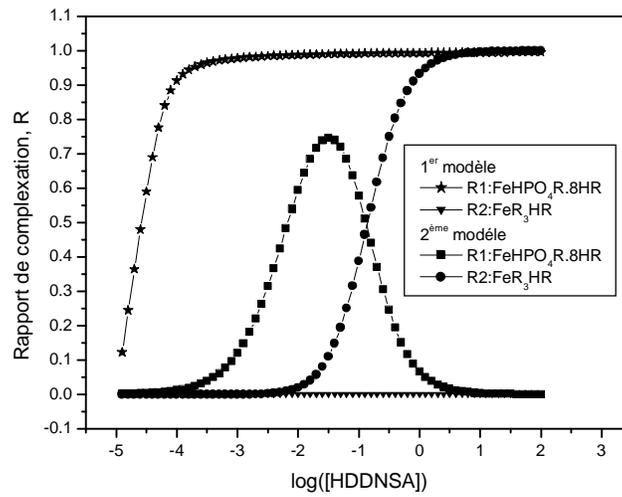


Figure 5.6 : Comparaison entre les deux modèles de calcul

## Correction

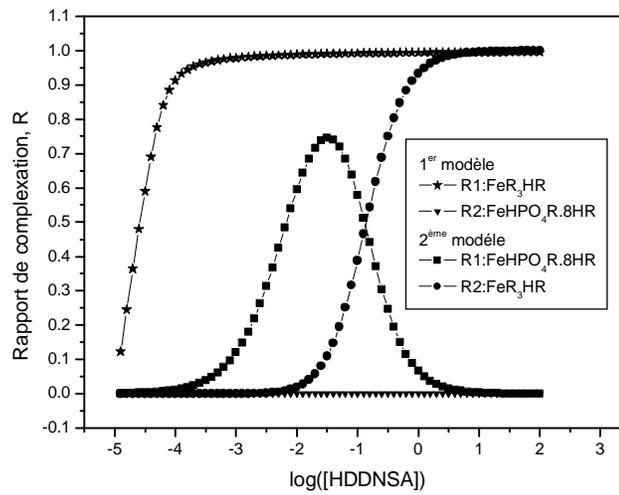
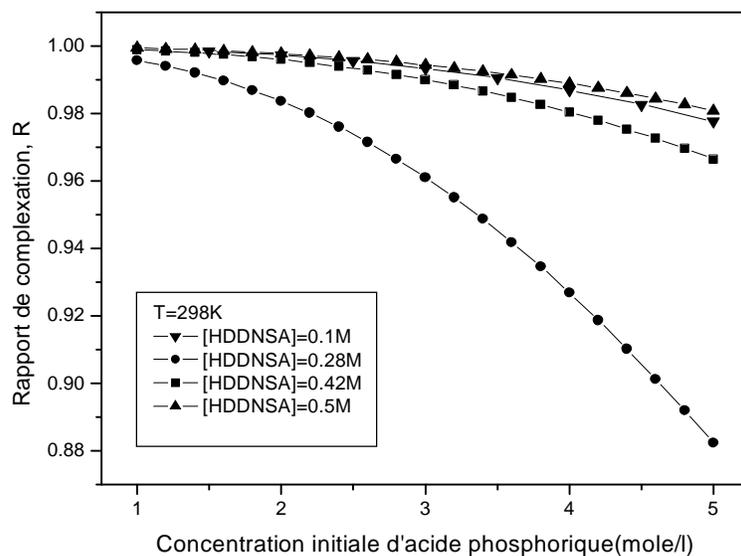


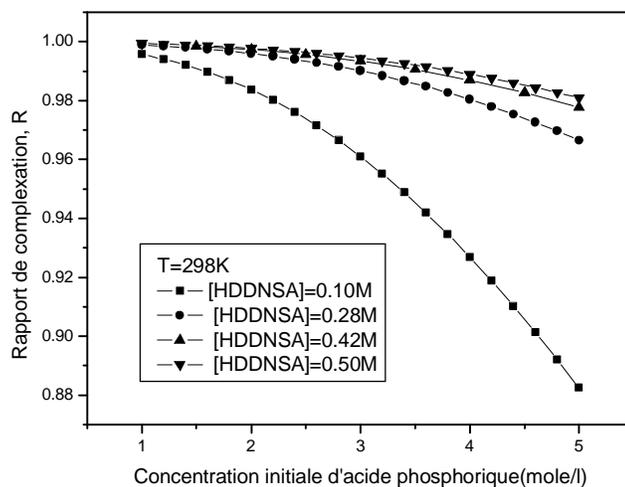
Figure 5.6 : Comparaison entre les deux modèles de calcul

## Erreur page 67



**Figure 5.10** : Effet de la concentration de l'acide phosphorique sur le rapport de complexation

## Correction



**Figure 5.10** : Effet de la concentration de l'acide phosphorique sur le rapport de complexation

## **RESUME**

L'acide phosphorique est un composé chimique qui a une grande importance au niveau industriel. Il est généralement fabriqué selon deux voies, la première est appelée le procédé humide et la seconde le procédé thermique.

La production de l'acide phosphorique par le procédé humide consiste en la dissolution du minerai de phosphate dans l'acide sulfurique. Ceci conduit à un mélange d'acide phosphorique et de diverses impuretés, principalement des métaux lourds et certains éléments radioactifs. La purification de l'acide phosphorique obtenu par cette voie s'impose pour diverses raisons notamment celles de la protection de l'homme et de l'environnement.

Dans cette étude on a choisi de traiter le problème de la purification de l'acide phosphorique par l'utilisation de l'extraction liquide – liquide comme méthode de séparation. Le travail effectué se divise en deux phases complémentaires: la première est une étude expérimentale dont les résultats ont servi comme données à la deuxième phase qui consiste en la modélisation du procédé de purification proposé.

Le processus d'élimination des cations métalliques de l'acide phosphorique par l'extraction liquide – liquide comporte globalement deux étapes qui sont:

1. La formation de complexes entre les espèces ioniques présentes dans la solution et un agent complexant judicieusement choisi.
2. La séparation des phases quand les complexes formés migrent vers la phase organique.

La modélisation de ce processus a donc nécessité la combinaison entre les lois qui régissent les équilibres chimiques et celles qui concernent les équilibres physiques.

Le modèle développé a été testé par différents systèmes:  $Al^{3+}$  – HDDNSA – Kérosène,  $Fe^{3+}$  – HDDNSA – Kérosène,  $Al^{3+}$  –  $Fe^{3+}$  – HDDNSA – Kérosène et  $Cu^{2+}$  – SDDT – Chloroforme, Où  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  et  $Cu^{2+}$  sont les cations métalliques, Le kérosène et le chloroforme les solvants organiques utilisés pour l'extraction, Le HDDNSA (l'acide didodecyl naphthalène sulphonique) et le SDDT (diéthylthiocarbamate de sodium) sont les agents complexant. L'influence de différents paramètres tels que le pH et la concentration du ligand a été aussi étudiée.

A travers cette étude on peut déduire que l'extraction liquide – liquide est une méthode de séparation efficace dans ce domaine de purification de l'acide phosphorique des métaux lourds. La simulation de ce processus est aussi possible, cependant le modèle peut aussi être raffiné.

## **ABSTRACT**

The phosphoric acid is an important industrial chemical which is generally produced in two ways: the first one is called the wet process and the second one the thermal process.

The production of phosphoric acid by the wet process consists of dissolving the phosphate rock by means of sulphuric acid. This leads to a mixture of phosphoric acid and several impurities, basically heavy metals and some radioactive elements. The purification of phosphoric acid made with this process is necessary for many reasons, particularly the protection of the human and the environment.

In this study, the problem of phosphoric acid purification is treated by use of liquid-liquid extraction as separation method.

The study is divided into two complementary phases: the first one is of an experimental aspect the results of which are used in the second for the modelling of the purification process proposed.

The process of elimination of the heavy metals from the phosphoric acid with liquid – liquid extraction takes place in two steps:

1. A complex formation between ionic species present in the solution with a judiciously selected complexing agent.
2. A phase separation where the complexes formed migrate into the organic layer.

The developed model has been tested with different systems such as:  $\text{Al}^{3+}$  – HDDNSA – Kerosene,  $\text{Fe}^{3+}$  – HDDNSA – Kerosene,  $\text{Al}^{3+}$  –  $\text{Fe}^{3+}$  – HDDNSA – Kerosene, and  $\text{Cu}^{2+}$  – SDDT – Chloroform, where  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  are the heavy metals, the kerosene and the chloroform the organic solvents used for the extraction, The HDDNSA (the didodecyl naphthalene sulphonic acid) and the SDDT (the sodium diethyldithiocarbamate) are the complexing agents. The influence of many parameters like the pH and the ligand concentration has been also investigated.

From this study, we can deduce that the liquid – liquid extraction is a good separation method for the phosphoric acid purification, eliminating the heavy metals. The modelling of this complex problem has also been achieved by the use of thermodynamic of phase equilibria involving electrolytes, combined with physical equilibria. However refinements and improvements have to be brought in the future.