

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE DE BADJI MOKHTAR  
ANNABA



جامعة باجي مختار  
عنابة

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE  
THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

**Élimination des métaux lourds de l'acide  
phosphorique par un procédé  
membranaire**

Option : Chimie Analytique

*Par : MECIBAH Wahiba*

Directeur de thèse : Mr. R. DELI MI

Pr. Université B.M. Annaba

Devant le jury

Président : Mr. S. HAZOURLI

Pr. Université B.M. Annaba

Examineur : Mr. T. SEHILI

Pr. Université Mentouri Constantine

Examineur : Mr. M. KAMECHE

Pr. Université USTO-MB Oran

Examineur : Mr. M. HADJEL

Pr. Université USTO-MB Oran

Examineur : Mr. A. SMARA

MC. Université B.M. Annaba

Année : 2013

## ***Remerciements***

Tout d'abord, je remercie Dieu le tout puissant qui nous a préservés les causes d'être, de savoir et de réussite.

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire de traitement des eaux et valorisation des déchets industriels, dirigé par Monsieur **R. DELIMI**, Professeur à l'université de ANNABA. Qu'il reçoive ici, l'expression de ma plus vive reconnaissance pour son attention discrète, et ses recommandations mesurées qu'ils m'ont permise, à force de persévérance et d'opiniâtreté, de mener à bien ces recherches. Je le remercie également pour la confiance qu'il m'a portée et ses qualités humaines.

Je remercie vivement Mr **S. HAZOURLI**, Professeur à l'université de ANNABA, de m'avoir honorée en acceptant la présidence du jury.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Mr **T. SEHILI**, Professeur à l'université de CONSTANTINE, pour l'acceptation d'être examinateur de cette thèse.

Je suis très reconnaissante à Mr **M. KAMECHE**, professeur à l'université de D'ORAN, de m'avoir fait l'honneur d'être examinateur de cette thèse.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Mr **M. HADJEL**, Professeur à l'université d'ORAN, pour l'acceptation d'être examinateur de cette thèse.

C'est avec un grand plaisir que je remercie Mr **A. SMARA**, Maître de conférences à l'université de ANNABA d'avoir accepté de critiquer cette thèse.

Je n'oublie jamais de remercier tous ceux qui m'ont aidée de près ou de loin à la réalisation de cette thèse.

## ملخص

يصنف حمض الفوسفوريك الثاني من حيث الإنتاج العالمي للأحماض بعد حمض الكبريت، هذا الحمض يُنتج إما عن طريق التقنية الحرارية أو التقنية الرطبة، حيث تعتبر هذه الأخيرة هي الأكثر استعمالاً، على الرغم من أنها لا تسمح إلا بالحصول على حمض مركز بشوائب معدنية مختلفة ( $Mg^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$ ،  $Pb^{2+}$ ).

في هذا الصدد طورت العديد من تقنيات تنقية حمض الفوسفوريك المنتج بالتقنية الرطبة. في هذا العمل إستعملنا طريقتين كهروكيميائيتين لإزالة الكاديوم (الزرنخ) من حمض الفوسفوريك وهما (الكهرودياليز والكهروإستبدال).

خلال دراسة إزالة الكاديوم بطريقة الكهرودياليز إستعملنا خلية مخبرية مكونة من أربع حجيرات مفصولة بالتناوب بأغشية مبادلة للكتيونات والانيونات. حيث درسنا تأثير كثافة التيار، تدفق المحلول المعالج، سمك المقصورة الوسطى، والتركيز الابتدائي للكاديوم على فعالية التقنية. النتائج المتحصل عليها بينت أن نسبة إزالة الكاديوم تزداد بزيادة شدة التيار وسرعة تدفق المحلول. عند شروط عملية مثالية، تقنية الكهرودياليز تُمكننا من تحقيق نسبة إزالة 31,41%.

قمنا كذلك باختبار معالجة حمض الفوسفوريك باستعمال تقنية تجمع بين الكهرودياليز والتبادل الأيوني (الكهروإستبدال)، وذلك بدراسة تأثير عدة عوامل على فعالية إزالة الكاديوم.

النتائج المتحصل عليها تبين أنه من الممكن الوصول إلى تنقية محلول حمض الفوسفوريك - الذي يحتوي على شوائب الكاديوم - بتقنية الكهروإستبدال بنسبة تصل إلى 70% في الشروط المثلى للعمل. درسنا تنقية حمض الفوسفوريك الذي يحتوي على عدة معادن بإستعمال الكهروإستبدال. خلصنا إلى أن وجود شوارد الحديد و المغنيزيوم بتركيز مرتفعة يؤثر على إزالة الكاديوم.

**الكلمات الدالة :** حمض الفوسفوريك, الكهرودياليز, الكهروإستبدال, الكاديوم.

## ABSTRACT

For its large use, phosphoric acid occupies the second position in the world production of acids after sulfuric acid. It can be made by two processes: dry or wet. The second is the most used. The obtained acid contains different metallic impurities such as  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , etc... The presence of these impurities leads to severe purification operations.

We focus our study on cadmium elimination from phosphoric acid using two processes: Electrodialysis and Electropermutation. For electrodialysis, we used a four-compartment laboratory cell where the compartment are separated alternatively by cation and anion exchange membranes. We studied the influence of current density, the flow, the compartment thickness and the initial cadmium concentration on the efficiency of cadmium elimination. The results obtained show that the elimination rate of cadmium increases with current density and solution circulation flow. The optimization of operational conditions of electrodialysis leads to a purification rate of 31.41%.

The association of electrodialysis to ion exchange (electropermutation) was tested in order to purify phosphoric acid. The influence of current density, membrane and resin nature, cadmium concentration, regenerating acid concentration and nature, phosphoric acid, time of electropermutation and solution circulation flow on process efficiency was also studied. Two modes were considered: batch and continuously mode.

The obtained results show that it is possible to reach a purification rate of 70 % of a 28% phosphoric acid containing cadmium by electropermutation process. We studied the purification of a phosphoric acid solution containing a mixture of cations by electropermutation technique. The presence of iron with high concentrations has an influence on cadmium elimination.

**Key words:** Phosphoric acid, Electrodialysis, Electropermutation, Cadmium.

## RESUME

L'acide phosphorique est classé en second lieu dans la production mondiale des acides après l'acide sulfurique. Il est fabriqué par voie thermique ou par voie humide. Le procédé par voie humide est le plus utilisé dans le monde. L'acide obtenu par cette voie est chargé en diverses impuretés telles que :  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ . La présence de ces impuretés conduit à procéder à des opérations de purification de l'acide très sévères. Parmi ces impuretés métalliques, le cadmium est un élément prohibé.

Au cours de ce travail, nous avons mis en œuvre deux procédés pour l'élimination du cadmium de l'acide phosphorique ; l'électrodialyse et l'électropermutation. Dans l'étude de l'élimination du cadmium de l'acide phosphorique par électrodialyse nous avons utilisé une cellule de laboratoire à quatre compartiments séparés alternativement par des membranes échangeuses de cations et d'anions. L'influence de la densité de courant, le débit de circulation, l'épaisseur du compartiment et la concentration initiale du cadmium sur l'efficacité d'élimination du cadmium a été étudiée. Les résultats obtenus montrent que le taux d'élimination du cadmium augmente avec la densité de courant et le débit de circulation de la solution d'alimentation. L'optimisation des conditions opératoires d'électrodialyse a conduit à un taux d'épuration égal à 31,41%.

L'association de l'électrodialyse à l'échange d'ions (électropermutation) a été testée pour l'épuration de l'acide phosphorique. L'influence de la densité de courant, la nature de membrane, la nature de résine, la concentration du cadmium, la nature et la concentration de l'acide régénérant, la concentration de l'acide phosphorique, la durée d'électropermutation et le débit de circulation de la solution sur l'efficacité du procédé a été également étudiée. Deux modes de fonctionnement ont été étudiés : mode en circuit fermé et mode en circuit ouvert.

Les résultats obtenus ont montré qu'il est possible d'épurer à 70 % une solution d'acide phosphorique à 28% contenant le cadmium par électropermutation. Nous avons également étudié la purification d'une solution d'acide phosphorique contenant un mélange de cations par électropermutation. La présence du fer et du magnésium à des concentrations élevées influe sur l'efficacité d'élimination du cadmium

**Mots clés:** Acide phosphorique - Electrodialyse –Electropermutation- Cadmium.

## LISTE DES FIGURES

Figure N°	Titre de figure	Page
I.1	Structure de l'acide phosphorique	5
I.2	Schéma de fabrication de l'acide phosphorique par voie sèche.	8
I.3	Schéma de fabrication de l'acide phosphorique par voie humide.	10
II.1	Représentation schématique du principe des échanges dans un matériau échangeur de cations.	18
II.2	Structures du styrène, du polystyrène, du divinylbenzène et du polystyrène réticulé.	20
II.3	Exemple de squelette polyacrylique	20
II.4	Principe de la dialyse acide.	29
II.5	Principe de la dialyse ionique croisée.	29
II.6	Le principe de électrodialyse	30
II.7	Gradient de concentration dans les couches limites aux interfaces membrane/solution en présence d'un courant électrique.	32
II.8	Evolution de l'intensité de courant I en fonction du potentiel appliquée U aux bornes de l'empilement	32
II.9	Production de la soude et du chlore par l'électrodialyse à membrane	34
II.10	Schéma de principe de l'électrodésionisation appliquée au traitement d'une solution de chlorure de sodium.	36
II.11	Mécanisme de transfert dans l'électrodésionisation à lit mélangé	37
II.12	Schéma du principe de l'électropermutation appliquée à l'extraction des ions $Pb^{2+}$ .	38
III.1	Montage de l'installation d'électrodialyse à cinq compartiment	48

IV.1	Schéma de la cellule de mesure du courant limite.	52
IV.2	Schéma de la cellule d'électrodialyse.	53
IV.3	Représentation schématique du montage expérimental d'électrodialyse à quatre compartiments circuit fermé.	54
IV.4	Représentation schématique du montage expérimental d'électrodialyse à trois compartiments circuit fermé.	55
IV.5	Montage de l'installation d'électropermutation en circuit fermé avec une cellule à quatre compartiments.	55
IV.6	Schéma de la principe de l'électropermutation sur résine.	56
IV.7	Montage expérimentale d'électrodialyse à quatre compartiments en circuit ouvert.	57
V.1	Courbe intensité-potentiel d'une cellule d'électrodialyse.	61
V.2	Evolution de nombre de moles ( <b>a</b> ) et de flux de transfert du cadmium ( <b>b</b> ) dans le compartiment receveur en fonction de la densité de courant ( $Q : 4 \text{ mL min}^{-1}$ , durée de l'ED 6 h).	63
V.3	Variation du nombre de transport du cadmium avec la densité de courant appliquée.	64
V.4	Variation du taux d'élimination du cadmium avec l'épaisseur ducompartiment diluât.	65
V.5	Evolution de nombre de moles (a) et de flux de transfert (b) dans le compartiment receveur en fonction de l'épaisseur du compartiment central (densité de courant: $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , $Q : 4 \text{ mL min}^{-1}$ , durée de l'ED: 6 h).	66
V.6	Evolution du rendement faradique en fonction de l'épaisseur du compartiment (densité de courant : $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , $Q: 4 \text{ mL min}^{-1}$ , durée de l'ED: 6 h).	67
V.7	Evolution du nombre de moles ( <b>a</b> ) et de flux de transfert ( <b>b</b> ) en fonction du débit (densité de courant : $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , durée de l'ED : 6 h).	71

V.8	Variation du nombre de transport du cadmium avec le débit de circulation (densité de courant: $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , durée de l'ED: 6 h).	72
V.9	variation du rendement faradique avec le débit de circulation de la solution à traiter: (densité de courant: $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , durée de l'ED: 6 h).	73
V.10	Variation du nombre de moles du cadmium dans le concentrât avec le temps pour les deux types de cellules. (Membranes : CMX, ADS ; densité $10 \text{ mA cm}^{-2}$ ; Q: $16 \text{ mL min}^{-1}$ ; durée d'ED: 6h).	77
V.11	Variation du nombre de moles du cadmium dans le concentrat avec le temps pour les deux types de cellules. (Membranes : CMX, ADS; densité $10 \text{ mA cm}^{-2}$ ; durée d'ED : 6h).	80
VI.1	variation de la concentration du cadmium dans le compartiment dilué avec la densité de courant. (cellule à quatre compartiments, membranes CMX et ADS, résine équilibrée, Q: $1 \text{ mL min}^{-1}$ , durée: 6h).	85
VI.2	Variation de la concentration du cadmium en fonction du temps. (cellule à quatre compartiments, membranes CMX et ADS, résine équilibrée, Q : $1 \text{ ml min}^{-1}$ , durée: 6h).	87
VI.3	Variation de la concentration du cadmium en fonction du temps. (Cellule à quatre compartiments, membranes CMX et ADS, résine équilibrée, densité de courant: $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , durée: 6h).	88
VI.4	Structure des membranes. (a) membrane CMX. (b) membrane Nafion 117.	89
VI.5	Taux d'élimination du cadmium (a) et concentration du cadmium dans le receveur (b) obtenus avec différents électrolytes de régénération.	92
	Taux d'élimination(a). Taux de concentration (b) du	



VI.6	cadmium obtenus avec différentes concentrations d'acide phosphorique	93
VI.7	Evolution du taux d'élimination du cadmium de l'acide phosphorique avec le temps.	99
VI.8	Evolution de la concentration du cadmium dans le receveur avec le temps.	100
VI.9	Variation de la concentration du cadmium dans le compartiment receveur avec le temps.	104
AI.1	Procède dihydrate.	121
AI.2	Procède hémihydrate direct.	122
AI.3	Procède héli-dihydrate.	121
AII.1	Courbe d'étalonnage de Cadmium.	124
AII.2	Courbe d'étalonnage de Cuivre.	124
AII.3	Courbe d'étalonnage de Chrome.	124
AII.4	Courbe d'étalonnage de fer.	125
AII.5	Courbe d'étalonnage de Magnésium.	125
AII.6	Courbe d'étalonnage de zinc.	125

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau N°	Titre de tableau	Page
I.1	Propriétés physiques d'acide phosphorique.	4
I.2	Propriétés physico-chimiques du cadmium.	12
II.1	Principaux groupements fonctionnels fixés dans les échangeurs.	18
II.2	Principales applications des membranes échangeuses d'ions	28
IV.1	Caractéristiques des membranes échangeuses d'ions	50
IV.2	Caractéristique des résines échangeuses d'ions	51
IV.3	Diamètre de la cellule d'électrodialyse	53
V.1	Evolution du taux d'élimination du cadmium de l'acide phosphorique avec la densité de courant	62
V.2	Rendement faradique ( $R^F$ ) à différentes densités de courant.	64
V.3	Valeur du taux d'élimination de cadmium à différentes concentrations initiales.	68
V.4	Evaluation du nombre de moles (n) et du flux de transfert (J) du cadmium dans le compartiment receveur avec la concentration du cadmium dans le concentrât.	69
V.5	Evolution du rendement faradique avec la concentration du cadmium dans la solution à traiter.	69
V.6	Variation du taux d'élimination du cadmium dans l'acide phosphorique avec le débit de circulation.	71
V.7	Taux d'élimination du cadmium.	74
V.8	Composition de la solution d'acide phosphorique étudiée.	74
V.9	Taux d'élimination et de concentration du cadmium seul et dans le mélange de cations.	75

V.10	Taux d'épuration obtenus pour les deux types de cellules ( $i = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ , $Q: 16 \text{ mL min}^{-1}$ , durée de l'ED: 6 h).	77
V.11	Flux de transfert, nombre de transport et rendement faradique obtenus pour les deux types de cellules.	78
V.12	Taux d'épuration obtenus pour les deux types de cellules ; cas d'électrodialyse en circuit ouvert.	79
V.13	Flux de transfert (F) et rendement faradique ( $R^F$ ) obtenus après six heures d'électrodialyse pour les deux types de cellules.	80
V.14	Comparaison entre les efficacités d'élimination du cadmium en circuit ouvert et circuit fermé.	81
VI.1	Comparaison entre les efficacités des deux procédés ; Electrodialyse et Electropermotation. (cellule à quatre compartiments, membranes CMX et ADS, résine équilibrée, $Q: 4 \text{ mL min}^{-1}$ , durée: 6 h).	84
VI.2	Taux d'élimination du cadmium à différentes valeurs de la densité de courant. (Cellule à quatre compartiments, membranes CMX et ADS, résine équilibrée, $Q: 1 \text{ mL min}^{-1}$ , durée: 6h).	86
VI.3	Taux d'élimination du cadmium à différentes valeurs de débit de circulation. (Cellule à quatre compartiments, membranes CMX et ADS, résine équilibrée, densité de courant: $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , durée: 6h).	88
VI.4	Taux d'élimination du cadmium obtenu pour différentes membranes	90
VI.5	Taux d'élimination du cadmium obtenu avec différentes résines.	91
VI.6	Evolution du taux d'élimination du cadmium en fonction de la concentration initiale de cadmium dans l'acide phosphorique	94

VI.7	Evolution de la concentration du cadmium dans le compartiment receveur en fonction de la concentration de l'acide de régénération.	95
VI.8	Concentration du cadmium dans le compartiment receveur (C.R) et dans le compartiment central (C.C) après six heures de traitement.	97
VI.9	Quantité de cadmium dans la résine avant et après Electropermutation.	97
VI.10	Taux d'élimination du cadmium en fonction de la densité de courant.	101
VI.11	Evolution de la concentration du cadmium dans le receveur avec la densité de courant appliquée.	102
VI.12	Variation du taux d'élimination du cadmium avec le débit de circulation de la solution à traiter.	103
VI.13	Variation de la concentration du cadmium dans le receveur avec le débit de circulation de la solution à traiter.	103
VI.14	Composition de la solution d'acide phosphorique étudiée.	105
VI.15	Taux d'épuration de l'acide phosphorique par électropermutation en circuit ouvert	106
VI.16	Taux d'épuration de l'acide phosphorique par électropermutation en circuit fermé.	107
VI.17	Taux d'élimination des cations métalliques	108
VI.18	Taux d'élimination des cations métalliques.	108
VI.19	Taux d'élimination des cations métalliques	109

## ***LISTE DES SYMBOLES***

<i>Symbole</i>	<i>Signification</i>
EI	Echangeurs d'ions
EIL	Echangeurs d'ions liquides
PEI	polymères échangeurs d'ions solides
EC	Echangeurs de cations
EA	Echangeurs d'anions
MIE	Membrane échangeuse d'ions
MEC	Membrane échangeuse de cations
MEA	Membrane échangeuse d'anions
REI	Résines échangeuses
REC	Résine échangeuse de cations
REA	Résine échangeuse de d'anions
TEI	Textiles échangeurs d'ions
TEC	Textile échangeur de cations
TEA	Textile échangeur d'anions
$C_E$	Capacité d'échange
$T_g$	Taux de gonflement
ED	Electrodialyse
$i_{lim}$	Densité de courant limite
EDI	Electrodésionisation
EP	Electropermutation
I	Intensité de courant (A)
E	Electrode

<i>Symbole</i>	<i>Signification</i>
$E_C$	Compartiments cathodique
$E_A$	Compartiment anodique
D	Compartiment diluât
C	Compartiment concentrât
R	Compartiment receveur
A	Ampèremètre
U	Générateur de courant
$J_i$	Flux de l'ion i ( $\text{mol s}^{-1}$ )
$R^F$	Rendement faradique
F	Constante de Faraday ( $\text{C éq}^{-1}$ )
$Z_i$	Valence de l'ion i
$T^E$	Taux d'épuration (%)
$C^i$	Concentrations initiale
$C^f$	Concentration finale
$F^C$	Facteur de concentration
Q	Débit de circulation $\text{mL min}^{-1}$
n	Nombre de mole (mole)

# Table des Matières

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------	---

## PARTIE THEORIQUE

### CHAPITRE I : GENERALITES SUR L'ACIDE PHOSPHORIQUE ET LE CADMIUM

I.1. Généralités sur l'acide phosphorique	3
I.1.1. Historique	3
I.1.2. Propriétés physico-chimiques d'acide phosphorique	4
I.1.2.1. Propriétés physiques	4
I.1.2.2. Propriétés chimiques	5
I.1.3. Utilisation de l'acide phosphorique	6
I.1.4. Toxicité de l'acide phosphorique	6
I.1.5. Risque d'incendie et d'explosion	6
I.1.6. Corrosion	7
I.1.7. Procédé de fabrication de l'acide phosphorique	7
I.1.7.1. Matières premières	7
I.1.7.2. Procédé par voie thermique (sèche)	7
I.1.7.3. Procédé par voie humide	9
I.1.8. Les impuretés contenues dans l'acide phosphorique produit par voie humide	11
I.2. Généralités sur le cadmium	12
I.2.1. Propriétés physico-chimiques	12
I.2.2. Cadmium et ses principaux composés	13
I.3.3. Utilisations du cadmium et ses composés	14
I.3.4. Principales sources de contamination par le cadmium	14
I.3.5. Toxicité	15

## CHAPITRE II :

### LES MATERIAUX ECHANGEURS D'IONS ET LES PROCEDES MEMBRANAIRES

II.1. Rappels sur les matériaux échangeurs d'ions	16
II.1.1. Définition	16
II.1.2. Classification par nature	16
II.1.2.1. Echangeurs d'ions minéraux	16
II.1.2.2. Echangeurs d'ions organiques	16
II.1.3. Propriétés mécaniques des résines et membranes échangeurs d'ions	20
II.1.3.1. Le squelette	20
II.1.3.2. La géométrie	21
II.1.3.3. La résistance mécanique	21
II.1.3.4. La stabilité thermique et chimique	21
II.1.4. Propriétés physico-chimiques des résines et membranes échangeuses d'ions	21
II.1.4.1. Caractéristiques statiques	21
II.1.4.1.1. La capacité d'échange	21
II. 1. 4. 1. 2. Le taux de gonflement ou teneur en eau	22
II. 1. 4. 1. 3. L'exclusion de Donnan	22
II. 1. 4. 1. 4. La constante d'affinité	23
II.1.4.2. Caractéristiques en régime stationnaire	24
II.1.4.2.1. Résistance électrique	24
II.1.4.2.2. Permsélectivité	25
II.1.5. La cinétique d'échange	26
II.2. Les procédés utilisant les matériaux échangeurs d'ions	27
II.2.1. Procédés séparatifs à membranes échangeuses d'ions	27
II.2.1.1. Dialyse	28
II.2.1.2. Electrodialyse (ED)	30
II.2.1.2.1. Principe de l'électrodialyse	30
II.2.1.2.2. Application de l'électrodialyse	31
II.2.1.2.3. Limite de l'électrodialyse	31
II.2.1.3. Electro-électrodialyse (électrodialyse à membrane)	34
II.2.1.4. Combinaison Echange d'ions-Electrodialyse	35
II.2.1.4.1. Electrodésionisation	35
II.2.1.4.2. Electropermutation	37



### **CHAPITRE III : ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE**

III.1. Extraction liquide -liquide	40
III.1.2. Précipitation	43
III.1.3. Flottation	44
III.1.4. Adsorption	44
III.1.5. Echange d'ions	46
III.1.6. Technique électromembranaire	47

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

### **CHAPITRE IV : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES DE DOSAGE**

IV.1. Présentation des matériaux échangeurs d'ions	50
IV.2. Réactifs chimiques utilisés	51
IV.3. Montages expérimentaux	52
IV.3.1. Montage de la cellule de mesure du courant limite	52
IV.3.2. Montage d'électrodialyse	52
IV.3.3. Montage d'électropermutation	55
IV.4. Mode opératoire	57
IV.4.1. Fonctionnement en circuit ouvert	57
IV.4.2. Fonctionnement en circuit fermé	58
IV.5. Méthodes de dosages	58
IV.5.1. Spectrophotométrie d'absorption atomique (S.A.A.)	58
IV.6. Expression des résultats	58
IV. 6.1. Flux de transfert	58
IV.6.2. Rendement faradique et nombre de transport	58
IV.6.3. Taux d'épuration	59
IV. 6.4. Taux de concentration	59

## CHAPITRE V

### ELIMINATION DU CADMIUM PAR ELECTRODIALYSE

V.1. Densité de courant limite	60
V.2. Influence de quelques paramètres physico-chimiques	
Sur l'élimination du cadmium par électrodialyse	61
V.2.1. Influence de la densité de courant	61
V.2.1.1. Taux d'élimination	62
V.2.1.2. Nombre de moles et flux de transfert	63
V.2.1.2. Nombre de transport et rendement faradique	63
V.2.2. Influence de l'épaisseur du compartiment central	65
V.2.2.1. Taux d'épuration	65
V.2.2.2. Nombre de moles et flux de transfert	66
V.2.2.3. Rendement faradique	66
V.2.3. Influence de la concentration initiale du cadmium	67
V.2.3.1. Taux d'épuration	68
V.2.3.2. Nombre de moles et flux de transfert	68
V.2.3.3. Rendement faradique	69
V.2.4. Influence du débit de circulation	70
V.2.4.1. Taux d'épuration	70
V.2.4.2. Nombre de mole et flux de transfert	71
V.2.4.3. Nombre de transport	72
V.2.4.4. Rendement faradique	72
V.2.5. Influence de la concentration du cadmium dans le receveur	73
V.2.6. Influence de la présence des autres métaux	74
V.3. Comparaison entre les efficacités des cellules à trois et à quatre compartiments	75
V.3.1. Electrodialyse en circuit fermé	75
V.3.1.1. Taux d'épuration	76
V.3.1.2. Nombre de mole du cadmium dans le concentrat	77
V.3.1.3. Flux, nombre de transport et rendement faradique	78
V.3.2. Electrodialyse en circuit ouvert	78
V.3.2.1. Taux d'épuration	79
V.3.2.2. Nombre de mole du cadmium dans le concentrat	79
V.3.2.3. Flux et rendement faradique	80

V.4. Comparaison entre les modes de traitement par électrodialyse: circuit ouvert et circuit fermé	81
-------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

## CHAPITRE VI : PURIFICATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE PAR ELECTROPERMUTATION

VI.1. Electropermutation en circuit fermé d'une solution d'acide phosphorique chargée en cadmium.	83
VI.1.1. Influence de la présence de la résine sur l'efficacité de l'électrodialyse.	83
VI.1.2. Influence de la densité de courant	84
VI.1.3. Influence du débit de circulation	87
VI.1.4. Influence de la nature de membrane	89
VI.1.5. Influence de la nature de la résine	90
VI.1.6. Influence de la nature de l'électrolyte régénérant	91
VI.1.7. Influence de la concentration de l'acide phosphorique	92
VI.1.8. Influence de la concentration du cadmium	93
VI.1.9. Influence de la concentration de l'acide régénérant sur le déplacement des ions $Cd^{2+}$	95
VI.1.10. Influence de la concentration du cadmium dans la solution d'équilibre	96
VI.1.11. Influence de la durée d'électropermutation en circuit fermé sur le rendement d'élimination du cadmium	98
VI.2. Electropermutation en circuit ouvert d'une solution d'acide phosphorique contenant du cadmium.	100
VI.2.1. Influence de la densité de courant	100
VI.2.2. Influence du débit de circulation	102
VI.2.3. Influence de la durée d'électropermutation en circuit ouvert sur le transfert du cadmium	103
VI.3. Epuration par électropermutation d'une solution d'acide phosphorique contenant plusieurs cations métalliques	105
VI.3.1. Electropermutation en circuit ouvert d'une solution d'acide	

phosphorique contenant un mélange de cations	105
VI.3.2. Electropermutation en circuit fermé d'une solution d'acide phosphorique contenant un mélange de cations.	107

<b>CONCLUSION GENERALE</b>	111
----------------------------	-----

<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	113
------------------------------------	-----

## **ANNEXES**

Annexe I	121
Annexe II	123

---

---

# 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 tels que ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ..... etc) certains éléments radioactifs, ainsi que de la matière organique telle que le di-n-butylphtalate (DBP) dépendant de la nature de la roche utilisée.

On peut constater 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 chrome, 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:

- 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 telles que le cadmium doivent impérativement être éliminées, car présentant des dangers directs sur l'environnement.

Le cadmium a fait l'objet de plusieurs travaux en vue de son extraction de l'acide phosphorique. Ces travaux mettent en oeuvre l'extraction par solvant, les résines échangeuses d'ions, la précipitation et la flottation ionique (Gallego et al, 1997; Ennaassia et al, 2002, Bessiere, 1986). Le coût élevé, l'altération du milieu ou faute de répondre aux normes désirées, demeurent pour l'instant un frein à l'application industrielle de ces procédés. L'objectif de notre travail est d'étudier la purification de l'acide phosphorique par une technique électromembranaire (électrodialyse et électropermutation).

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de traitement des eaux et valorisation des déchets industriels (LTEVDI) à l'université de Annaba.

La présentation de ce travail se répartit en six chapitres :

- ✚ Dans le premier chapitre , nous développerons des notions générales sur l'acide phosphorique et le cadmium.
- ✚ Le second chapitre est une revue de littérature qui fera tout d'abord le point sur les caractéristiques des membranes et des résines échangeuses d'ions, ensuite les techniques électromembranaires.
- ✚ Le troisième chapitre sera consacré à une synthèse bibliographique portant sur les travaux de recherche effectués sur la purification de l'acide phosphorique obtenu par voie humide.
- ✚ Le quatrième chapitre concerne les techniques expérimentales utilisées et les méthodes de dosage.
- ✚ Dans le cinquième chapitre, l'électrodialyse est testée comme technique d'épuration de l'acide phosphorique. Les différents paramètres qui pourraient influencer l'efficacité du procédé sont étudiés.
- ✚ Enfin, le sixième chapitre sera consacré à l'épuration de l'acide phosphorique par électropermutation sur résine échangeuse d'ions.

---

## PARTIE THEORIQUE

---



---

---

**CHAPITRE I**

**GENERALITES SUR L'ACIDE**

**PHOSPHORIQUE ET LE CADMIUM**

---

---

Ce chapitre présente des généralités sur l'acide phosphorique, se basant surtout sur une analyse de ses propriétés physico-chimiques, ses procédés de fabrication thermique et humide ainsi que les impuretés qu'il peut renfermer et qui sont issues de différentes roches de minerais de phosphates.

## **I.1. Généralités sur l'acide phosphorique**

### **I.1.1. Historique**

En 1669, un alchimiste de Hambourg, *Henning Brand*, découvrit une extraordinaire substance. Le hasard de patients travaux, orientés vers la recherche de la pierre philosophale l'avait mis en présence « du phosphore ».

*Kunckel* un autre alchimiste, il reprit le travail de Brand à son début et aboutissant un peu plus tard à l'obtention du même corps ; dès 1674, son nom se trouvait lié à celui du phosphore sous la première appellation de « *phosphore de Kunckel* ».

À la même époque le chimiste *Robert Boyle* apprit lui aussi que le phosphore provenait d'un quelque chose appartenant au corps humain, il en fit une troisième découverte établit certaines de ses propriétés.

En 1769 *Scheele* montra que le phosphore est un constituant de l'os, dès l'année suivante, il mit au point un procédé de préparation qui remplaça l'inconfortable méthode des alchimistes du XVII<sup>e</sup> siècle. Aussi bien en Angleterre qu'en France les os étaient recommandés comme engrais. A partir de 1820 la collecte de tous les squelettes d'animaux abattus en Grande-Bretagne fournit une quantité d'os insuffisante à satisfaire la demande des agriculteurs anglais.

C'est dans la décennie 1840-1850 que les phosphates se sont imposés en remplacement des os. Le premier brevet de fabrication de superphosphate pris par *John Bennet Lawes* en 1842. Citaient os, apatite et phosphorite comme justiciables d'une attaque par l'acide sulfurique pour obtenir un engrais phosphaté doué d'une grande efficacité. Des modifications successives apportées à ce brevet, en 1848 et 1851 aboutirent à un nouveau texte qui ne concernait plus que le traitement des « phosphates naturels ».

De très nombreux secteurs de l'économie moderne vont être intéressés par la demande sans cesse croissante de phosphates, dans le même temps l'importance du phosphore s'affirme dans les phénomènes de la vie.

Ainsi est née l'industrie des engrais phosphatés. L'industrie chimique naissante se saisit rapidement des phosphates extraits pour leur faire subir des traitements propres à rendre leur acide phosphorique plus aisément utilisable par les végétaux (Gervy,1970;Dumon, 1980).

## I.1.2. Propriétés physico-chimiques d'acide phosphorique

### I.1.2.1. Propriétés physiques

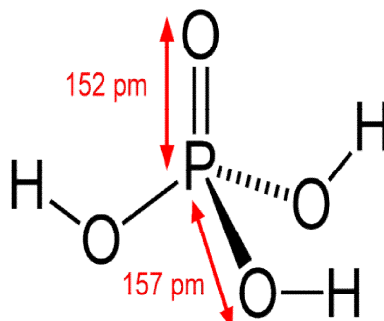
A l'état pur et anhydre, l'acide phosphorique se présente sous forme d'un produit cristallisé incolore et hygroscopique. A concentration identique, les caractéristiques physiques de l'acide phosphorique peuvent légèrement varier avec les impuretés résiduelles contenues dans l'acide, lesquelles sont fonction du procédé de fabrication et de la provenance du phosphate naturel utilisé. Ainsi comparativement, l'acide phosphorique procédé par voie humide (*green acid*) a une densité et une viscosité légèrement plus importantes, un point d'ébullition et un point de cristallisation plus faibles (Orenga, 1985; Bertheleme, 2008).

**Tableau I.1:** Propriétés physiques d'acide phosphorique.

Couleur	incolore
Masse molaire ( $\text{g mol}^{-1}$ )	98
Densité à 25°C	1,864
Point de fusion (°C)	42,4
Point d'ébullition (°C)	260
Pression de vapeur A 25°C	0,0379 mbar ou 3,79 Pa

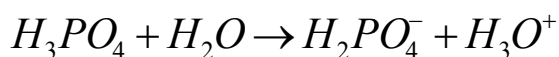
### I.1.2.2. Propriétés chimiques

La formule développée de l'acide phosphorique appelé aussi orthophosphorique s'écrit habituellement (Gervy, 1970):

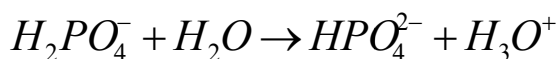


**Figure I.1:** Structure de l'acide phosphorique

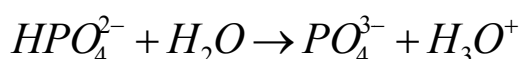
L'acide phosphorique est un triacide; la première fonction est celle d'un acide fort, la deuxième celle d'un acide faible et la troisième celle d'un acide très faible. Capable de céder trois protons  $H^+$  en formant successivement trois bases conjuguées : dihydrogénophosphate  $H_2PO_4^-$ , hydrogénophosphate  $HPO_4^{2-}$ , et orthophosphate  $PO_4^{3-}$ , avec les constantes d'équilibres suivantes (Diallo, 2013) :



$$K_{a1} = 7,107 \cdot 10^{-3}, PK_{a1} = 2,10$$



$$K_{a2} = 4,275 \cdot 10^{-7}, PK_{a2} = 7,20$$



$$K_{a3} = 1,150 \cdot 10^{-12}, PK_{a3} = 12,35$$

L'acide phosphorique réagit énergiquement avec les bases. Il réagit également violemment avec les nitrates, les chlorates, le carbure de calcium, provoquant incendie et explosion. Sous l'action de la chaleur, l'acide phosphorique perd de l'eau à partir de 160°C et se transforme en acides pyrophosphorique, métaphosphorique et polyphosphoriques. L'acide phosphorique attaque la plupart des métaux avec libération d'hydrogène. Les métaux ferreux, le zinc et l'aluminium sont particulièrement vulnérables, seuls certains aciers inoxydables résistent jusqu'à des températures au voisinage de 100°C.

**I.1.3. Utilisation de l'acide phosphorique**

L'acide phosphorique, principal dérivé actuel de la chimie du phosphore, est un intermédiaire indispensable pour l'élaboration de plusieurs produits notamment (Pascal, 1962; Perrin et al, 1997):

- La fabrication des engrais et des sels phosphatés notamment avec l'obtention des superphosphates triples et phosphates d'ammonium.
- L'industrie pharmaceutique; pour la production de certains médicaments à base de phosphate.
- La production des tripolyphosphates de sodium qui est la matière première pour la production des détergents.
- L'industrie textile et papeterie.
- Traitement des surfaces métalliques tels que le décapage, polissage, antirouille.
- Traitement des eaux usées.
- Il est aussi utilisé dans les industries alimentaires, les cosmétiques et les peintures.

**I.1.4. Toxicité de l'acide phosphorique**

L'acide phosphorique est corrosif pour les yeux, la peau et les voies respiratoires et corrosif par ingestion. Les risques pour l'homme et l'environnement sont donc surtout dus au caractère corrosif de l'acide phosphorique en cas de contact. Les solutions concentrées d'acide phosphorique sont responsables de lésions sévères des tissus.

Les solutions diluées ne sont que modérément irritantes, un contact répété ou prolongé avec la peau peut causer une dermatite.

Lors d'une combustion, il se forme des fumées toxiques comprenant des oxydes phosphoreux.

La substance se décompose au contact d'alcools, d'aldéhydes, de cyanures, de cétones, de phénols, d'esters, de sulfures, de substances organiques halogénées, produisant des fumées toxiques (Bertheleme, 2008).

**I.1.5. Risque d'incendie et d'explosion**

L'acide phosphorique est non inflammable et non explosible. Par contre, son action sur les métaux s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène qui est, lui, très inflammable et donne avec l'oxygène de l'air un mélange explosif entre 4 et 75 % en volume dans l'air. Il peut également donner des mélanges inflammables pouvant causer des explosions avec les nitrates, les chlorates et le carbure de calcium.

**I.1.6. Corrosion**

L'acide phosphorique est corrosif vis-à-vis des métaux ferreux, du zinc, de l'aluminium. L'acier inoxydable, le cuivre, le bronze, le laiton résistent bien à l'acide pur, mais à un degré moindre par rapport à l'acide industriel, contrairement au plomb, au carbone, graphite, certains élastomères et à l'ébonite, qui sont beaucoup mieux résistants à température limite de 100 à 110°C.

**I.1.7. Procédé de fabrication de l'acide phosphorique****I.1.7.1. Matières premières**

**a) Phosphates :** matière minérale provenant de gisements répartis dans de nombreux pays. Ce sont en général des dépôts sédimentaires de fluorapatite carbonatée de formule  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2(\text{F}, \text{CO}_3)_x$  de chlorapatite  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$  ou d'hydroxylapatite  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ . La richesse d'un minerai souvent désignée sous le terme de phosphate s'exprime par sa teneur en équivalent  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Suivant les gisements et l'enrichissement minéralurgique, les teneurs en  $\text{P}_2\text{O}_5$  des phosphates habituellement traités dans les unités de production d'acide phosphorique varient de 28 à 37 % en masse de  $\text{P}_2\text{O}_5$  mesurée sur le produit sec. La qualité d'un phosphate s'apprécie par sa teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$  ainsi que par la nature et les teneurs des diverses impuretés incluses dans la matrice et dans la gangue minérale.

**b) Acide sulfurique :** acides industriels, à des concentrations variables, selon les procédés et les sites, entre 70 et 98% en masse (Orenga, 1985).

Il existe deux procédés de fabrication de l'acide phosphorique à partir de phosphate minéral (Bendada, 2005; Hajji, 2005; Orenga, 1985):

**I.1.7.2. Procédé par voie thermique (sèche)**

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

Ce procédé présente l'avantage de fournir un acide pur. Mais, il est coûteux car c'est un grand consommateur d'énergie.

Les étapes et les réactions successives sont :

### A. Réduction



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

### B. Combustion – Peroxydation

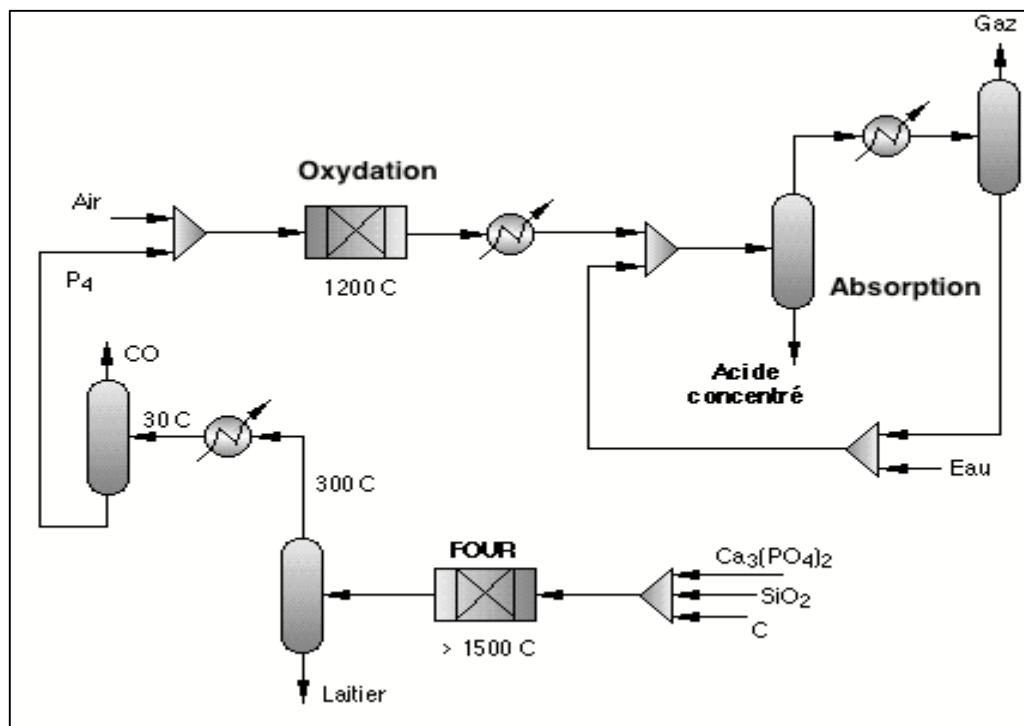


Réaction en phase gazeuse avec un excès d'air (pour avoir au moins 4% d'oxygène à la sortie) pour garantir une conversion complète et éviter la formation d'anhydride phosphoreux.

### C. Absorption



L'absorption par l'eau se fait dans une ou plusieurs colonnes selon le degré de pureté désiré.



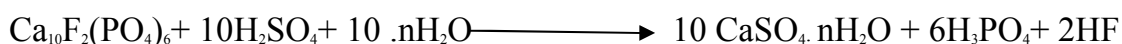
**Figure I.2:** Schéma de fabrication de l'acide phosphorique par voie sèche.

**I.1.7.3. Procédé par voie humide**

La production d'acide phosphorique par voie humide comporte généralement trois étapes essentielles (Bendada, 2005; Hajji, 2005):

**A. Attaque des phosphates par l'acide sulfurique (Acidulation):**

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 principale réaction peut être représentée par l'équation suivante, le phosphate naturel étant supposé être de la fluorapatite pure:



avec  $n = 0, 1/2$  ou  $2$

Les procédés sont classés en fonction de la forme selon laquelle cristallise le gypse. On distingue les procédés conduisant à la formation du gypse anhydre ( $n = 0$ ), du hémihydrate ( $n = 1/2$ ) et du dihydrate ( $n = 2$ ).

**B. Filtration de la bouillie**

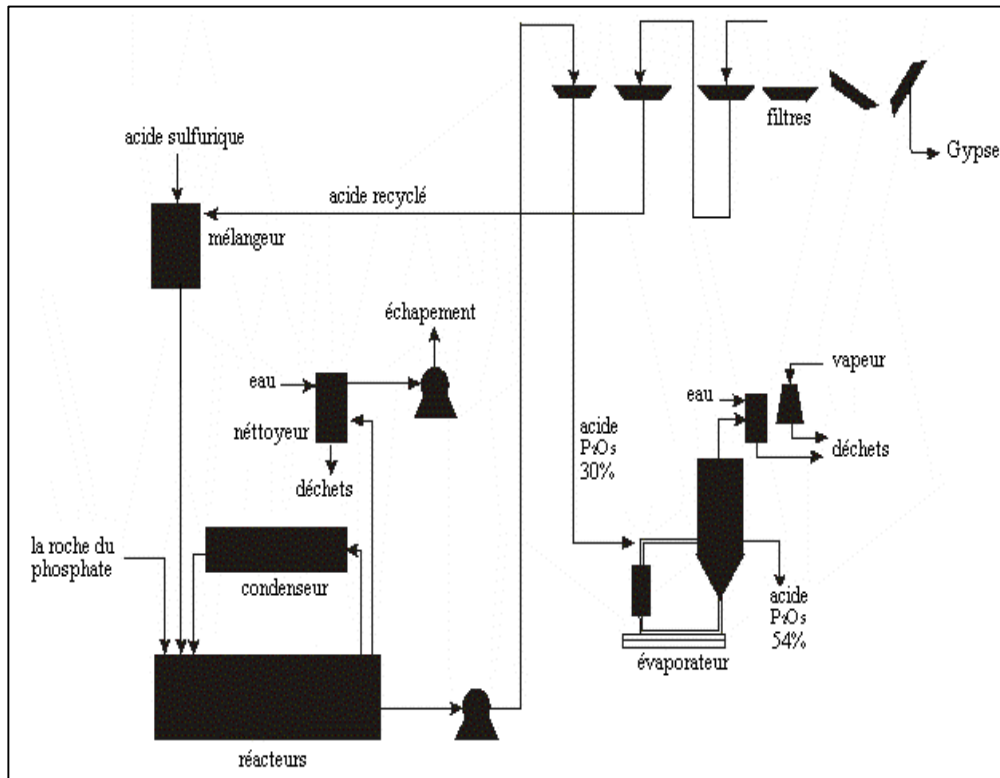
Les cristaux de sulfate de calcium ou de gypse sont séparés par filtration en continu, sous vide partiel. Le gâteau de gypse est ensuite lavé. L'eau de lavage, chargée d'acide phosphorique, est renvoyée au réacteur d'attaque. Le rôle de la filtration est de séparer le gypse (et toutes les matières insolubles provenant du phosphate naturel ou formées au cours de la réaction) de l'acide phosphorique produit.

**C. Concentration de l'acide**

Le produit de filtration est ensuite concentré par évaporation sous vide jusqu'à 54% environ de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , ou plus, selon l'utilisation prévue.

Ces trois étapes sont montrées par le schéma du procédé présenté dans la figure I.2.





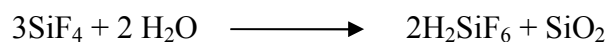
**Figure I.3:** Schéma de fabrication de l'acide phosphorique par voie humide.

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 les différentes étapes de production d'acide. En plus de la réaction globale qui a lieu entre la fluorapatite et l'acide sulfurique décrite dans l'étape d'acidulation:

A son tour le fluorure d'hydrogène réagit avec de la silice active présente pour former le tétrafluorure de silicone selon la réaction suivante (Bendada, 2005):

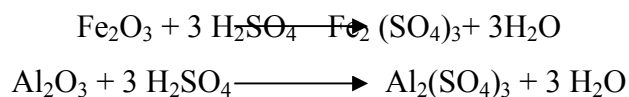


Le  $\text{SiF}_4$  peut se volatiliser ou subir une hydrolyse pour donner l'acide fluosilicique, selon la réaction suivante:



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:



### I.1.8. Les impuretés contenues dans l'acide phosphorique produit par voie humide

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, notamment les cations de métaux lourds ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ....) ainsi que la matière organique telle que le di-n-butylphthalate (DBP). 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 (Bendada, 2005).

Le cadmium se trouve dans l'acide phosphorique de voie humide à des concentrations variables selon l'origine des phosphates utilisés et même selon le type de l'attaque que ces derniers ont subi pour l'obtention de l'acide (nitrique, chlorhydrique, sulfurique.....). L'attaque sulfurique qui est la plus utilisée (70 % de l'acide phosphorique produit), permet de solubiliser environ 2/3 du cadmium, présents dans les phosphates bruts ou ayant subi un enrichissement préalable. Le taux du cadmium dans le sol Européen est devenu ces dernières années une des principales préoccupations de la CEE. D'après TECMIN Survey on a estimé

que 30 – 60 % du cadmium contenu dans les récoltes provient de l'atmosphère et 40 – 70 % du sol. Une des sources du cadmium dans le sol est l'engrais phosphaté. Au rythme actuel d'utilisation de ces engrais, surtout dans les pays industrialisés, il y a une accumulation du cadmium dans le sol. Donc il doit impérativement être éliminé, car il présente des dangers directs sur l'environnement(Boussen, 2007).

## I.2. Généralités sur le cadmium

Métal découvert en 1817 par Stromeyer. Au cours d'une inspection de pharmacie de Hanovre, Stromeyer constata que certains échantillons de carbonate de zinc, dissous dans un acide, donnaient un précipité jaune avec de l'hydrogène sulfuré; il isola le métal de ce sulfure et lui donna le nom de cadmium.

### I.2.1. propriétés physico-chimiques

Quelques propriétés physico-chimiques du cadmium sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau I.2** : Propriétés physico-chimiques du cadmium.

Propriété	Cadmium
Configuration électronique	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>
Rayon atomique(°A)	1,71
Masse molaire (g mol <sup>-1</sup> )	112,41
Densité à 20 °C	8,65
Point de fusion °C	320,9
Point d'ébullition(°C)	767
Forme	Lourd, mou et brillant
Odeur	Inodore
Couleur	Blanc argenté
Solubilité à 20 °C	Insoluble dans l'eau et soluble dans HNO <sub>3</sub> et peu soluble dans HCl et H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

### I.2.2. Cadmium et ses principaux composés

▪ **Le cadmium** est un élément relativement rare et n'existe pas naturellement à l'état natif. Sa teneur dans la croûte terrestre est d'environ 1 à 2 ppm, où il est souvent associé au zinc et au plomb. Il est également obtenu comme sous-produit de raffinage du plomb et du cuivre.

L'oxyde de cadmium obtenu au cours de la calcination des minerais de zinc est réduit par chauffage en présence de carbone en cadmium élémentaire qu'on sépare par distillation ou par un procédé électrolytique.

▪ **Le chlorure de cadmium** ( $\text{CdCl}_2$ ) est produit par réaction du cadmium fondu avec du chlore gazeux ou par dissolution du cadmium élémentaire ou de l'un des composés (oxyde, carbonate, sulfure, hydroxyde de cadmium) dans de l'acide chlorhydrique, suivie d'une évaporation. L'hydrate ainsi formé est ensuite traité pour obtenir du chlorure de cadmium anhydre.

▪ **L'oxyde de cadmium** ( $\text{CdO}$ ) est produit par réaction de la vapeur de cadmium avec l'air.

Des particules plus ou moins fines sont produites en fonction du rapport air/vapeur de cadmium. L'oxyde de cadmium peut également être obtenu par décomposition thermique du nitrate ou du carbonate de cadmium ou par oxydation du cadmium fondu par un agent oxydant.

▪ **Le sulfate de cadmium anhydre** ( $\text{CdSO}_4$ ) est préparé par oxydation du sulfure à température élevée ou par action du sulfate de diméthyle sur un composé de cadmium (nitrate, oxyde, ou carbonate). Il peut également être produit par fusion de cadmium en présence de peroxydisulfate de sodium ou d'ammonium.

▪ **Le sulfure de cadmium** ( $\text{CdS}$ ) peut être obtenu par réaction entre le sulfure d'hydrogène et la vapeur de cadmium à 800 °C, ou en chauffant un mélange de cadmium ou d'oxyde de cadmium avec du soufre. Habituellement, les sulfures sont précipités à partir de solutions aqueuses de sels de cadmium par addition de sulfure d'hydrogène ou de sulfure soluble tel que le sulfure de sodium. Le sulfure de cadmium peut aussi être préparé par barbotage de sulfure d'hydrogène dans une solution de sel de cadmium acidifiée avec de l'acide chlorhydrique.

**I.2.3. Utilisations du cadmium et ses composés**

- *Le cadmium* est principalement utilisé pour la métallisation des surfaces, dans la fabrication des accumulateurs électriques, des pigments, des stabilisants pour les matières plastiques et des alliages.
- *Le chlorure de cadmium* est utilisé dans la production de stabilisants pour matières plastiques et de pigments, dans la préparation du sulfure de cadmium, en analyse chimique, en photographie, dans la teinture et l'impression de textiles, dans la fabrication de miroirs spéciaux, de tubes pour le vide et est employé comme lubrifiant .
- *L'oxyde de cadmium* est utilisé principalement dans la fabrication des batteries nickel-cadmium. Il trouve d'autres applications dans les stabilisants de PVC, la fabrication d'émaux résistants, de plastiques thermorésistants, les bains d'électrométallisation, la métallisation des plastiques et dans la catalyse de réactions d'oxydoréduction .
- *Le sulfate de cadmium* est utilisé en électrométallisation et comme produit de base dans la fabrication de pigments et de stabilisants pour matières plastiques. Il sert également à fabriquer d'autres composés de cadmium et des matériaux fluorescents.
- *Sulfure de cadmium* est utilisé principalement dans les pigments notamment les pigments fluorescents et phosphorescents, comme colorants pour les textiles, le papier, le caoutchouc, les plastiques les verres et les émaux. Il est également utilisé dans la fabrication des cellules photo-électriques et dans l'industrie électronique.

**I.2.4. Principales sources de contamination par le cadmium**

Le cadmium présent dans l'atmosphère, provient de sources naturelles et anthropiques. Le cadmium présent dans la croûte terrestre peut être dispersé dans l'air par entraînement de particules provenant du sol et par les éruptions volcaniques. Cependant, l'épandage d'engrais phosphatés faisant intervenir cet élément et les activités industrielles telles que le raffinage des métaux non ferreux, la combustion du charbon et des produits pétroliers, les incinérateurs d'ordures ménagères et la métallurgie de l'acier constituent les principales sources de rejets atmosphériques.

Dans l'eau, le cadmium provient de l'érosion naturelle, du lessivage des sols ainsi que des décharges industrielles et des mines.

**I.2.5. Toxicité**

L'intoxication par le cadmium et ses composés est due à l'inhalation de leurs vapeurs et poussières ou à l'ingestion d'aliments qui auraient été contaminés. L'intoxication aiguë est caractérisée par des troubles respiratoires et des atteintes hépato-digestives et surtout rénales. L'intoxication chronique est précédée d'une période d'imprégnation plus ou moins longue et provoque des manifestations pathologiques dont les plus fréquentes sont de nature respiratoire et rénale.

L'exposition à des doses parfois faibles pourra quand même avoir des conséquences importantes pour la santé. Ainsi, en plus de ses effets irritants pour le nez, le système respiratoire et le système digestif, le cadmium pourra avoir des effets plus spécifiques sur les reins, les os et les poumons. Les personnes ayant une alimentation riche en abats et qui fument en plus risquent davantage d'être affectées par ce métal.

La concentration maximale admissible fixée par l'OMS est 3µg/l pour les eaux de consommation domestique et 0,2 mg/l pour les rejets industriels.

La directive européenne n° 2005/87/CE de la commission du 5 décembre 2005, concernant les substances indésirables dans les aliments pour animaux (Plomb, Fluor, Cadmium), a fixé la teneur maximale du cadmium dans les phosphates à 10 mg/Kg. La norme européenne est de 0,75 mg par % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans les engrais, avec un maximum de 7,5 mg.

---

## **CHAPITRE II**

# **LES MATERIAUX ECHANGEURS D'IONS ET LES PROCEDES MEMBRANAIRES**

---

## **II.1. Rappels sur les matériaux échangeurs d'ions**

### **II.1.1. Définition**

Les échangeurs d'ions (EI) sont, par définition, des solides insolubles ou des liquides non miscibles, qui possèdent des cations ou des anions mobiles susceptibles d'être échangé, réversiblement et stoechiométriquement, avec les ions de même signe, de solutions d'électrolytes avec lesquelles ils sont mis en contact. Ils peuvent être de nature minérale ou organique (Ezzahar, 1996; Dejean, 1997).

### **II.1.2. Classification par nature**

#### **II.1.2.1. Échangeurs d'ions minéraux**

La plupart des échangeurs d'ions minéraux, zéolites, argiles ou micas, sont des silico-aluminates cristallins ayant des propriétés échangeuses de cations. Leur réseau cristallin consistent en l'adjonction de deux tétraédres  $[\text{SiO}_4]^{-4}$  et  $[\text{AlO}_4]^{-5}$  par la mise en commun d'un atome d'oxygène. L'une des charges de l'aluminium étant libre, elle sera compensée par un cation alcalin ou alcalino-terreux échangeable. Celui-ci est peu mobile étant donné la faible dimension des interstices qu'il occupe. Cependant, la dimension des pores inférieure à  $10 \text{ \AA}$  et leur régularité permettent d'utiliser certains de ces échangeurs minéraux comme tamis moléculaires, où peuvent être échangés ou adsorbés certains cations ou molécules organiques, à l'exclusion des cations ou des molécules de dimensions supérieures au diamètre des pores du tamis.

La capacité d'échange des échangeurs minéraux, c'est-à-dire la quantité de sites échangeurs par gramme de matériau échangeur sec, dépend du rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{AlO}_3$  et de la taille du contre-ion. Elle est, en outre, plus élevée comparée à celle des résines échangeuses de cations forts. Pour ce qui est de leurs applications, en tant qu'échangeurs d'ions, ils sont utilisés dans divers domaines tels que :

- Le traitement des eaux usées des stations municipales d'assainissement.
- La purification d'effluents liquides radioactifs de centrales nucléaires.

#### **II.1.2.2. Échangeurs d'ions organiques**

Les échangeurs d'ions organiques les plus généralement utilisés sont:

- Les échangeurs d'ions liquides (EIL)
- Les polymères échangeurs d'ions solides (PEI)



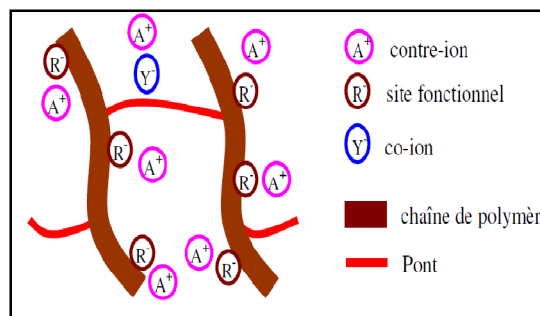
### **a-Echangeurs d'ions liquides (EIL)**

Ce sont généralement des solutions de sels organiques ionisés et insolubles dans l'eau, tels que les acides gras pour les échangeurs de cations (EC) et les amines aliphatiques à longues chaînes pour les échangeurs d'anions (EA). Le solvant des EIL, doit lui aussi, être non- miscible avec l'eau. Aussi la réaction d'échange d'ions a-t-elle lieu à l'interface des deux solutions non-miscibles. Il est à noter que les deux solutions non-miscibles sont, au préalable, mélangées très intimement par agitation, décantées puis séparées par différence de densité. Ce type d'échangeur d'ions voit ses utilisations limitées à des cas bien précis d'extraction liquide, l'échange d'ions est suivi d'une opération de séparation de phase plus difficile à mettre en œuvre que l'élution dans un solide poreux.

### **b-Polymères échangeurs d'ions solides (PEI)**

Ces polymères se trouvent principalement sous la forme de membranes échangeuses d'ions (MEI), de résines échangeuses d'ions (REI) et de textiles échangeurs d'ions (TEI). Les résines, membranes et textiles échangeurs d'ions sont constitués d'un ensemble de chaînes de polymère sur lesquelles sont fixés des groupements fonctionnels ionisés ou ionisables (Ezzahar, 1996; Smara, 2005).

Si l'ionisation des groupements fonctionnels (les sites fixes) que porte l'échangeur donne un réseau de charge négatives, l'échangeur est dit échangeur de cations (MEC : membrane échangeuse de cations, REC : résine échangeuse de cations, TEC : textile échangeur de cations). Si ces charges sont positives, c'est un échangeur d'anions (MEA, REA, TEA). De tels échangeurs sont dits monofonctionnels ou homopolaires. L'ionisation peut conduire simultanément à des charges négatives et des charges positives, dans ce cas l'échangeur est dit bifonctionnel ou mixte, et peut échanger aussi bien des cations que des anions. Pour assurer le maintien de la structure de l'échangeur, les chaînes macromoléculaires sont reliées entre elles par des ponts. L'ensemble des chaînes et des ponts forme un réseau insoluble tridimensionnel plus ou moins réticulé. La figure II.1 donne une représentation schématique du principe des échanges dans le cas d'un échangeur de cations.



**Figure II-1.** Représentation schématique du principe des échanges dans un matériau échangeur de cations.

Les ions échangés de signe opposé à celui des sites échangeurs fixes, sont appelés les contre-ions. Les ions mobiles de même signe que les sites de l'échangeur sont appelés les co-ions. Les groupements fonctionnels utilisés comme sites échangeurs, sont portés dans le tableau II.1. Ils confèrent à l'échangeur résine, membrane ou textile un caractère acide ou basique, fort ou faible (Wie, 2010).

**Tableau II.1:** Principaux groupements fonctionnels fixés dans les échangeurs (Tugas, 1993).

Type	Groupement	Caractère de l'échangeur
<i>Echangeurs de cations</i> (MEC, REC, TEC)	-Sulfonique : $-\text{SO}_3^-$	Acide fort
	-Phosphorique : $-\text{PO}_3^-$	Acide faible
	-Carboxylique : $-\text{CO}_2^-$	Acide faible
	-Arsénique : $-\text{AsO}_3^{2-}$	Acide faible
<i>Echangeurs d'anions</i> (MEA, REA, TEA)	-Alkyl ammonium : $-\text{NR}_3^+$ , $-\text{NHR}_2^+$ , $-\text{NH}_2\text{R}^+$	Base forte
	-Vinylpyridinium : $-\text{C}_5\text{H}_4\text{NH}^+$	Base faible
	-Alkyl phosphonium : $-\text{PR}_3^+$	Base faible
	-Alkyl sulfonium : $-\text{SR}_2^+$	Base faible

### **Résines échangeuses d'ions (REI)**

A l'équilibre avec des solutions aqueuses, les résines échangeuses d'ions ont la structure d'un gel. Leur synthèse est réalisée soit par réactions de polymérisation soit par réaction de polycondensation. Les résines obtenues par polycondensation ont été les premières mises en œuvre. Mais de nos jours, elles n'interviennent que pour des applications bien précises. C'est le cas, par exemple, des résines dites faiblement basiques qui ont une capacité d'échange assez élevée et un pouvoir important d'adsorber et de désorber les matières organiques. Les résines obtenues par polymérisation sont dotées d'une stabilité chimique et thermique élevée. La matrice de ce type de résine est constituée, généralement, par du polystyrène plus au moins réticulé. Le divinylbenzène est, généralement, utilisé comme agent réticulant. Les REI se présentent généralement sous forme de grains sphériques dont la taille varie de 0,3 à 1,2 mm de diamètre (Ezzahar, 1996).

### **Membranes échangeuses d'ions (MEI)**

Les membranes échangeuses d'ions sont constituées du même matériau de base que les résines. Elles se présentent sous la forme de films de 0,1 à 0,2 mm d'épaisseur. Dans la plupart de leurs applications, les membranes sont utilisées comme barrière à perméabilité spécifique interposée entre deux solutions différentes. Il existe, actuellement, trois grandes méthodes de fabrication des membranes :

- ❖ La première consiste à enduire une trame (tissu de polyester, polyacrylonitrile etc....) d'un mélange de grains de résine liés, entre eux, par un composé inerte (chlorure de polyvinyle, polyéthylène). Ces membranes sont dites hétérogènes et présentent généralement une résistance électrique élevée.

- ❖ La deuxième consiste à introduire des groupements fonctionnels par voie chimique, photochimique ou radiochimique sur un support inerte.

- ❖ La troisième consiste à réaliser une réaction de polycondensation ou de polymérisation en phase liquide et de déposer le produit sur un support inerte avec ou sans trame. Les membranes issues de ces deux techniques sont dites homogènes.

### **Textiles échangeurs d'ions (TEI)**

Les textiles échangeurs d'ions, obtenus par greffage de fonctions ionisables, sur des supports de fibres d'origine naturelle ou synthétique, représentent d'excellents substrats pour des actions de contact de tout ordre. Leurs points forts par rapport aux autres échangeurs, sont une présentation fibreuse variée, la possibilité de filtration physique associée à des

groupements greffés échangeurs d'ions possédant une cinétique d'échange extrêmement rapide.

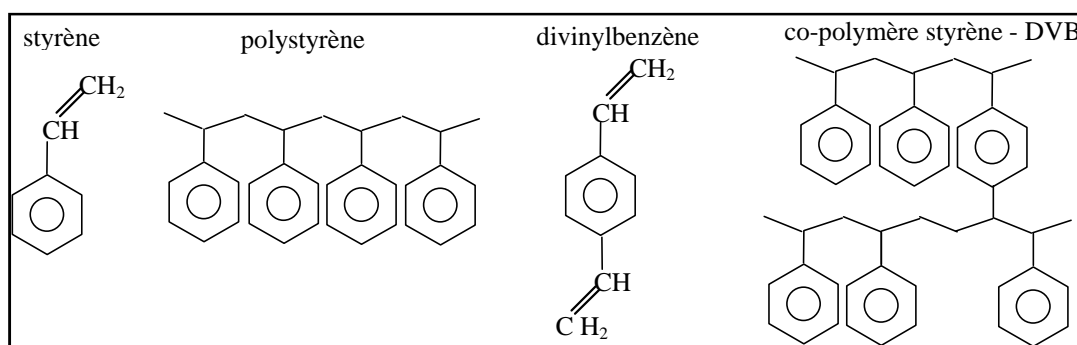
Les expériences réalisées au cours de ce travail de thèse ne faisant intervenir que résines et membranes échangeuses d'ions, seules les propriétés de ces échangeurs seront décrites dans ce chapitre.

### II.1.3. Propriétés mécaniques des résines et membranes échangeuses d'ions

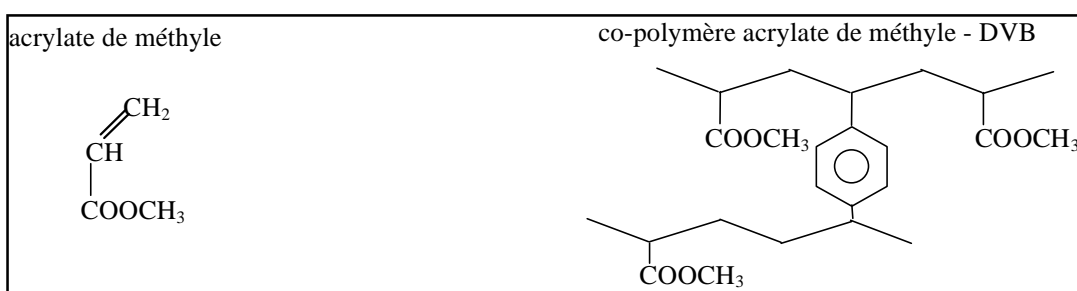
#### II.1.3.1. Le squelette

Pour maintenir la structure de l'échangeur, les chaînes macromoléculaires sont reliées entre elles par des ponts, l'ensemble formant un réseau tridimensionnel plus ou moins réticulé.

Le squelette est généralement un polymère de synthèse résultant de la copolymérisation de styrène ou d'acrylate avec un agent réticulant, le divinylbenzène (DVB), qui donne une matière plastique malléable, transparente (Figures II.2) (Ezzahar, 1996).



**Figure II.2:** Structures du styrène, du polystyrène, du divinylbenzène et du polystyrène réticulé.



**Figure II.3:** Exemple de squelette polyacrylique.

Ces types de matrice macromoléculaire confèrent donc aux REI et MEI un caractère hydrophobe.

### **II.1.3.2. La géométrie**

Les matériaux échangeurs d'ions existent sous des formes différentes : les résines sont constituées de grains sphériques de 0,1 à 1,2 mm de diamètre, les membranes se présentent sous la forme de films de 0,1 à 0,2 mm d'épaisseur dont la surface peut atteindre plusieurs mètres carrés (Brun, 1989).

### **II.1.3.3. La résistance mécanique**

Elle est liée au taux de réticulation, c'est-à-dire à la proportion de DVB dans le mélange, de 6 à 10-12 % en général. Plus le taux de DVB est élevé, plus le pontage entre les chaînes polystyréniques sont nombreux et donc plus le matériau échangeur d'ions est rigide et lui fait perdre son élasticité (Wei, 2010).

### **II.1.3.4. La stabilité thermique et chimique**

La structure doit rester stable vis-à-vis de la température et de certains milieux chimiques, basiques, oxydants... D'une façon générale, les membranes ne permettent pas de travailler à des températures supérieures à 50°C, et toutes ne présentent pas la même résistance face aux agents chimiques. Il existe néanmoins une membrane échangeuse de cations à base de copolymère fluoré particulièrement résistante, utilisée dans les piles à combustible comme conducteur protonique. La structure de cette membrane reste stable jusqu'à des températures de 80°C et résiste également à la soude concentrée.

Les résines résistent à des températures plus élevées de l'ordre de 100°C, excepté les résines échangeuses d'anions fortes qui sont détériorées au-dessus de 60°C.

## **II.1.4. Propriétés physico-chimiques des résines et membranes échangeuses d'ions**

### **II.1.4.1. Caractéristiques statiques**

Les caractéristiques statiques des polymères échangeurs d'ions sont déterminées en l'absence de transfert de matière.

#### **II.1.4.1.1. La capacité d'échange**

C'est le nombre de groupements fonctionnels accessibles sur l'échangeur d'ions par unité de masse sèche ou de volume. Cette grandeur, généralement notée  $C_E$ , est exprimée en équivalents par litre pour les REI et en équivalents par kilogramme pour les MEI. La valeur de ce paramètre est déterminée selon des normes (NF 45-200, AFNOR 1995). Néanmoins la valeur de ce paramètre varie avec les conditions opératoires telles que la nature du contre-

ionet le pH des solutions dans le cas des groupements fonctionnels acides ou basiques faibles. On utilise le plus souvent la notion de capacité d'échange apparente dont la mesure traduit l'accessibilité aux sites d'un contre-ion donné (Kourda, 2000).

### II.1.4.1.2. Le taux de gonflement ou teneur en eau

Le solvant peut pénétrer à l'intérieur du matériau puisque ce dernier présente des espaces entre les chaînes macromoléculaires et les ponts et des sites fixes hydrophiles. Il se produit alors un gonflement de l'échangeur. Le taux de gonflement ou teneur en eau est défini par la variation de la masse de l'échangeur entre son état humide et sec selon l'équation suivante :

$$T_g = 100 \cdot \frac{m_H - m_S}{m_H} \dots\dots\dots (II-1)$$

Avec  $m_H$  : masse humide,  $m_S$  : masse sèche.

Cette grandeur est fortement influencée par la structure du matériau et par la tendance des ions fixes et mobiles à se solvater. Elle est d'autant plus élevée que :

- Le taux de réticulation du matériau est faible,
- Le caractère hydrophile du polymère de base et des sites échangeurs d'ion est fort,
- Le taux de solvation de l'ion compensateur est élevé,
- La concentration de la solution électrolytique en équilibre avec l'échangeur ionique est faible.

### II.1.4.1.3. L'exclusion de Donnan

Dans certaines conditions, les échangeurs d'ions ont la propriété d'exclure l'électrolyte. Ce phénomène est lié à la différence de concentration des contre-ions et co-ions entre l'échangeur et la solution d'équilibrage, créant une différence de potentiel électrique entre les deux phases, appelée potentiel de Donnan.

Considérons un échangeur de cations sous forme  $A^+$  au contact d'une solution diluée d'un électrolyte fort,  $A^+ Y^-$ . Afin d'assurer l'électroneutralité de l'échangeur, le nombre de cations dans l'échangeur doit être au moins égal au nombre de sites fixes, la concentration en cations dans l'échangeur est donc largement supérieure à celle en solution, et inversement pour les anions.

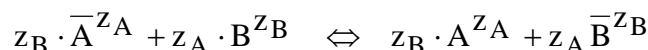
Pour rétablir l'égalité des potentiels électrochimiques, il apparaît une migration des cations de l'échangeur vers la solution, et des anions de la solution vers l'échangeur. Il en

résulte alors une accumulation de charges à l'interface échangeur/solution, négatives dans l'échangeur et positives dans la solution, qui crée une différence de potentiel électrique. Ce champ électrique s'oppose à la diffusion ionique, en maintenant les cations dans l'échangeur et les anions dans la solution externe.

L'existence de cette différence de potentiel limite la pénétration, ou sorption, de l'électrolyte dans l'échangeur. La concentration en co-ions  $Y^-$  y sera largement inférieure à celle des contre-ions  $A^+$ . Par suite, en raison de l'électroneutralité, l'électrolyte est partiellement exclu de l'échangeur : c'est le principe d'exclusion de Donnan (Donnan, 1911). Ce principe est respecté pour les échangeurs microporeux et denses, REI et MEI, en solution diluée. On admet en général que le domaine d'application va jusqu'à des concentrations voisines de  $10^{-1}$  M (Boulehdid, 2007).

#### II.1.4.1.4. La constante d'affinité

On prendra comme exemple un échangeur cationique ne contenant que des cations  $A^{Z_A+}$  plongé dans une solution d'électrolyte ne contenant que des cations  $B^{Z_B+}$ . Ces cations vont s'échanger au cours du temps. Les cations  $A^{Z_A+}$  quittent l'échangeur vers la phase liquide pendant qu'un nombre équivalent (pour des ions de même valence) d'ions  $B^{Z_B+}$  pénètrent dans l'échangeur suivant la réaction réversible :



Les symboles surlignés correspondent à l'échangeur.

À cet équilibre correspond une constante d'affinité définie par la relation suivante :

$$K_{aff} = K_B^A = \left[ \frac{a_{\overline{A}^{Z_A}}}{a_{A^{Z_A}}} \right]^{z_B} \times \left[ \frac{a_{B^{Z_B}}}{a_{\overline{B}^{Z_B}}} \right]^{z_A} \dots\dots\dots (II.2)$$

Ce coefficient permet de caractériser l'affinité de l'échangeur vis-à-vis des contre-ions qu'il est susceptible de fixer. Il nous permet d'évaluer la compétition entre deux contre-ions pour occuper les sites fixes de la membrane. On dit que le matériau est plus sélectif envers A qu'envers B si  $K_B^A$  est supérieur à 1.

Le coefficient d'affinité dépend:

- ✓ De la taille des contre-ions. Une membrane échangeuse d'ions a plus d'affinité pour les ions de faible volume hydraté.

✓ Des caractéristiques internes mesurables de la membrane. L'affinité est grande quand la concentration des sites fonctionnels est grande et le taux de gonflement faible.

Il a été constaté que les échelles d'affinité des membranes sont similaires à celles des résines de caractéristiques voisines. Ainsi, pour les membranes sulfoniques, l'ordre d'affinité est le suivant :  $\text{Li}^+ < \text{H}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ . Cet ordre est l'inverse de celui du pouvoir de solvation des ions. Une membrane a donc une grande affinité pour le contre-ion qui a le plus faible pouvoir de solvation, c'est-à-dire celui qui provoque le gonflement le plus faible. De même, l'affinité croît avec la charge de l'ion :  $\text{K}^+ < \text{Ca}^{2+} \dots \dots \dots \text{etc.}$

### II.1.4.2. Caractéristiques en régime stationnaire

Les caractéristiques en régime stationnaire se mesurent lorsque l'échangeur est soumis à une force motrice qui entraîne un mouvement de matière .

Le flux de matière est fixé par la mobilité et la concentration de l'espèce dans l'échangeur et éventuellement dans la solution.

La mobilité et la concentration des ions dans l'échangeur est fonction de leur taille solvatée, de leur polarité, de la structure de l'échangeur et de l'interaction échangeur-ion (Kourda, 2000).

#### II.1.4.2.1. Résistance électrique

Dans un échangeur, la conductivité est assurée par le mouvement des ions mobiles c'est-à-dire les contre-ions lorsque la concentration est faible, des co-ions et des contre-ions lorsque la concentration est élevée :

$$\kappa = F \sum_i \bar{z}_i^2 \bar{u}_i \dots \dots \dots \text{(II.3)}$$

avec  $F$  : constante de Faraday,  $\bar{z}_i$  : valence,  $\bar{u}_i$  : mobilité et  $\bar{C}_i$  : concentration de l'ion  $i$  dans la membrane.

La conductivité d'un échangeur d'ions dépend de plusieurs paramètres :

- La structure de l'échangeur : un taux de greffage et un taux de réticulation faible abaissent la résistance électrique,
- La nature de l'électrolyte : la conductivité de l'échangeur augmente dans le cas de contre-ions solvatés de valence et de taille faible.



- La concentration de la solution dans laquelle l'échangeur est immergé : la conductivité augmente avec la concentration de l'électrolyte,
- La température : une élévation de température augmente la mobilité des ions et par suite la conductivité de l'échangeur.

La concentration en groupements ioniques fixes et celle de la solution dans laquelle l'échangeur est mis à équilibrer, déterminent la concentration de la charge mobile dans l'échangeur. Par contre le taux de réticulation, la nature des contre-ions et la température déterminent la mobilité de cette charge.

Pour les MEI, plus souvent utilisées dans des procédés faisant intervenir un champ électrique, on définit la notion de conductivité spécifique :

$$K = \frac{d}{A} \times \frac{1}{R} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) \dots\dots\dots (II.4)$$

Où d est l'épaisseur de l'échangeur en cm, A sa surface en cm<sup>2</sup> et R sa résistance électrique en Ω.

#### II.1.4.2.2. Permsélectivité

La perméabilité sélective ou la permsélectivité est une grandeur caractéristique des MEI.

Une membrane échangeuse d'ions séparant deux solutions électrolytiques est dite permsélective si elle assure le passage exclusif des contre-ions tout en empêchant la migration des co-ions. La permsélectivité d'une membrane n'est pas constante mais dépend de la nature des solutions et de leurs concentrations. La permsélectivité d'une membrane à un ion donné  $\varphi$  est quantifiée par le nombre de transport défini comme étant la fraction de courant transportée par cet ion. Elle est donnée par l'expression suivante (Boulaïdid, 2007):

$$\varphi = \frac{\bar{t} - t}{1 - t} \dots\dots\dots (II.5)$$

$t$  et  $\bar{t}$  sont les nombres de transport de l'ion considéré respectivement dans la solution et dans la membrane. Le nombre de transport d'un ion mesure la fraction de courant transporté par cet ion. L'expression du nombre de transport est :

$$\bar{t} = \frac{i_i}{\sum_i i_i} = \frac{i_i}{i_{tot}^*} \dots \dots \dots (II.6)$$

$i_i$  est la densité de courant transporté par l'ion  $i$  (exprimée en A.m<sup>-2</sup>) et  $i_{tot}^*$  la densité de courant transporté par l'ensemble des ions en solution. La somme des nombres de transport de contre-ions et de co-ions est toujours égale à l'unité.

Cette densité de courant  $i_i$ , est reliée au flux d'ion correspondant, ( $J$  exprimé en mol. m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) par l'expression :

$$i_i = z_i \cdot F J_i \dots \dots \dots (II.7)$$

L'expression du nombre de transport d'un ion  $i$  dans la membrane parmi  $j$  ions est donc :

$$\bar{t}_i = \frac{z_i J_i}{\sum (z_j \cdot J_j)} \dots \dots \dots (II.8)$$

Par ailleurs, par définition, la vitesse de l'ion  $i$  dans un champ électrique  $E$  s'écrit :

$$\vec{v} = u_i \cdot \vec{E} \dots \dots \dots (II.9)$$

Où  $u_i$  est la mobilité de l'ion  $i$ . De plus, la densité de flux  $J_i$  s'écrit :

$$\vec{J} = \vec{v}_i C_i \dots \dots \dots (II.10)$$

Donc on a :

$$\vec{J}_i = u_i C_i \vec{E} \dots \dots \dots (II.11)$$

En introduisant l'expression de  $J_i$  dans (12), on obtient finalement l'expression du nombre de transport :

$$t_i = \frac{\overline{u_i \cdot z_i \cdot C_i}}{\sum_i \overline{u_i \cdot z_i \cdot C_i}} \dots \dots \dots (II.12)$$

#### II.1. 4. 6. La cinétique d'échange

Les constantes d'équilibre et d'échange apparentes s'appliquent seulement aux systèmes qui sont en équilibre. Dans la pratique, la solution circule au contact de l'échangeur et l'équilibre n'est pas atteint. Les résultats sont influencés par des considérations cinétiques. La cinétique d'échange de l'ion A dans l'échangeur par l'ion B en solution se fait en sept étapes :

- transfert de B en solution par convection,
- diffusion de B dans la couche de diffusion,
- diffusion de B dans l'échangeur,

- réaction d'échange d'ions
- diffusion de A dans l'échangeur,
- diffusion de A dans la couche de diffusion,
- transfert de A en solution par convection.

L'étape limitante est soit la cinétique dans la couche de diffusion, soit la cinétique dans l'échangeur, ceci dépend des conditions expérimentales et du type d'échangeur utilisé.

La vitesse de diffusion des ions dans l'échangeur dépend :

- du degré de réticulation de l'échangeur,
- de la taille de l'ion échangé (l'échange est plus difficile pour un ion de grande taille).
- des liaisons chimiques.

La vitesse de diffusion des ions dans la couche de diffusion dépend :

- De la concentration de la solution,
- De l'agitation de la solution.

Enfin la température a une influence non négligeable sur les constantes de diffusion. Et dans le cas des REI, la vitesse d'établissement des équilibres entre la résine et la solution à son contact dépend de la taille de la particule de résine (l'échange est plus rapide pour des résines de petite taille).

## **II.2. Les procédés utilisant les matériaux échangeurs d'ions**

### **II.2.1. Procédés séparatifs à membranes échangeuses d'ions**

Les différents procédés à membranes échangeuses d'ions se distinguent par la nature des forces de transfert et par le type de la membrane utilisée. Les principales applications des MEI sont présentées sommairement dans le tableau II.2.

**Tableau II.2:** Principales applications des membranes échangeuses d'ions.

<i>Procédé</i>	Type de membrane	Force de transfert	Principales applications actuelles
<i>Electrodialyse</i>	MEA, MEC Membrane bipolaire	Différence de potentiel électrique	-Concentration ou déminéralisation d'un électrolyte. -Production d'acides et des bases par électro-dissociation de l'eau. -Récupération des métaux précieux.
<i>Electro-électrodialyse</i>	MEA, MEC	Différence de potentiel électrique	-Récupération des acides et des métaux par dépôt. -Production d'acides et de bases à partir d'un sel.
<i>Dialyse</i>	MEA(Dialyse acide) MEC(Dialyse basique)	Gradient de concentration	-Séparation acide-sel ou base-sel.
<i>Dialyse de DONNAN</i>	MEA, MEC	Différence de potentiel électrochimique des ions.	-Récupération des ions -Défluoration des eaux.

### II.2.1.1.Dialyse

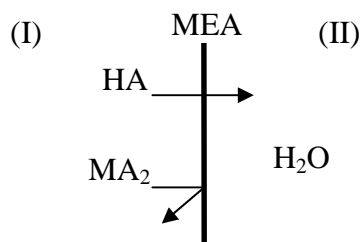
La dialyse est un procédé grâce auquel des solutés ioniques ou non sont transférés au travers de la membrane sous une différence de potentiel chimique. On distingue deux sortes de dialyse :

- ⇒ La dialyse acide ou basique
- ⇒ La dialyse ionique croisée ou dialyse de Donnan.

#### a. Dialyse acide

Le principe de la dialyse acide est fondé sur le défaut de perméabilité des MEA. En effet les MEA sont perméables au co-ion  $H^+$ , c'est ce qu'on appelle la fuite en protons.

Quand une MEA est interposée entre d'un côté, une solution acide contenant un cation métallique bivalent  $M^{2+}$  et de l'autre côté, de l'eau pure ou une solution diluée figure(II.4), il apparaît sous l'influence d'un gradient de concentration un flux d'acide du concentrat (I) vers le dialysat (II). Ce résultat est dû à la grande mobilité des protons, environ 100 fois supérieure à celle des ions métalliques.



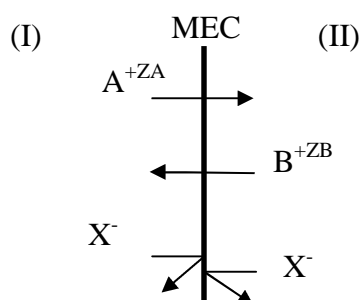
**Figure II.4:** Principe de la dialyse acide.

Ce principe peut être appliqué à la dialyse de base, dans ce cas la membrane utilisée est une MEC.

#### b. Dialyse ionique croisée ou dialyse de Donnan

Le principe de la dialyse ionique croisée, schématisé sur la figure II.5, repose sur la propriété de permselectivité des MEI. Considérons une MEC par exemple, séparant deux solutions d'électrolytes homoanioniques AX d'un côté (I) et BX de l'autre (II).

Les anions étant pratiquement exclus de la membrane MEC, seuls les cations vont diffuser à travers la membrane sous la différence de leur potentiel électrochimique. Apparaissent alors deux flux de cations de même valeur mais de signe opposé. Ce transfert se poursuit jusqu'à ce que le système atteigne l'état d'équilibre.



**Figure II.5:** Principe de la dialyse ionique croisée.

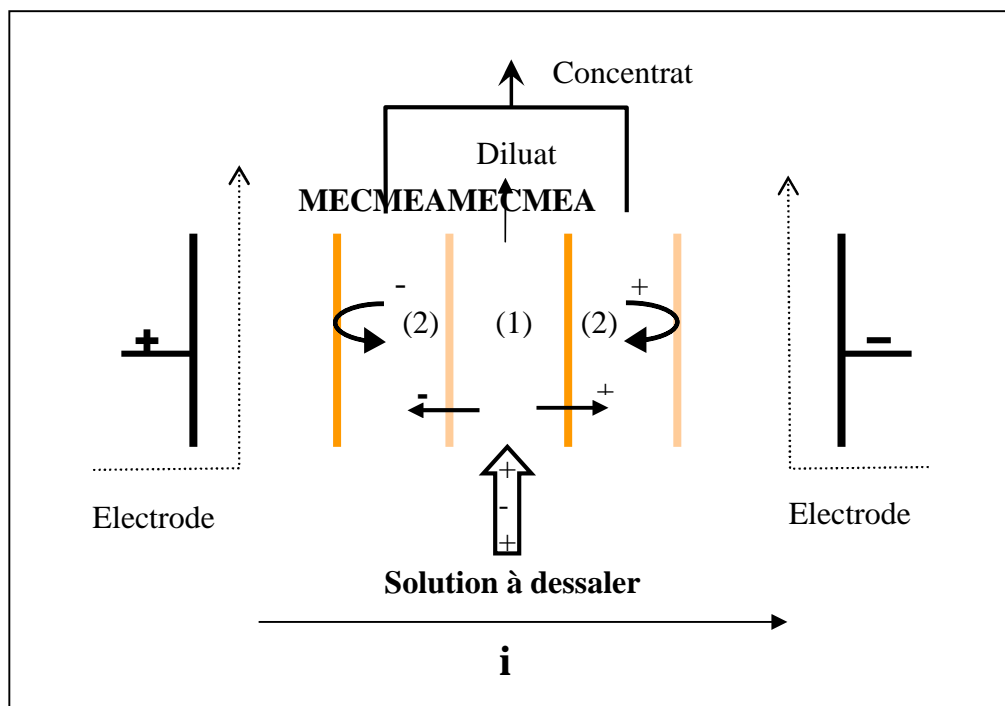
## II.2.1.2. Electrodialyse (ED)

### II.2.1.2.1. Principe de l'électrodialyse

L'électrodialyse est une technique séparative dans laquelle des espèces ionisées minérales ou organiques sont transportées à travers des membranes ioniques sous l'action d'une différence de potentiel électrique. C'est la technique séparative la plus répandue parmi celles qui font intervenir les MEI. Sous l'effet du champ électrique perpendiculaire au plan des membranes et au sens de circulation des solutions, les cations migrent vers la cathode en traversant les membranes échangeuses de cations (MEC) et les anions migrent vers l'anode en traversant les membranes échangeuses d'anions (MEA) (Sadrzadeh, 2009).

Le principe de l'électrodialyse à compartiments multiples est illustré par la figure (II.6) grâce à la disposition alternée des membranes, les cations sont arrêtés par les MEA, et réciproquement; il en résulte une augmentation de la concentration des compartiments de même parité appelés compartiment de concentration ou concentrat et un abaissement de la concentration dans les compartiments adjacents appelés compartiment de dilution ou diluat.

L'électrodialyse permet donc d'épurer en électrolyte les solutions du compartiment de dilution et de concentrer celles du compartiment de concentration. Les compartiments sont alimentés en série du point de vue électrique et en parallèle du point de vue hydraulique (Wei L., 2010; Koter S et al, 2000; Nagarale R.K et al, 2006).



**Figure II.6:** Le principe de électrodialyse.

#### II.2.1.2.2. Application de l'électrodialyse

Les principales applications industrielles de l'ED sont le dessalement des eaux saumâtres et la production de saumure à partir de l'eau de mer.

D'autres secteurs utilisent l'ED.

- ✓ L'agro-alimentaire : déminéralisation et désacidification des lactosérums, des jus de fruits, des moûts de raisins et des solutions sucrées.
- ✓ La métallurgie : récupération de métaux à haut coût dans les industries de traitement de surface (Au, Ni, Ag, Sn, .....), régénération des bains de décapage ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ , ...).
- ✓ La chimie pharmaceutique : purification de produits de base, déminéralisation des eaux mer de cristallisation, désacidification, concentration des acides.
- ✓ La dépollution des eaux et le traitement d'effluents industriels.

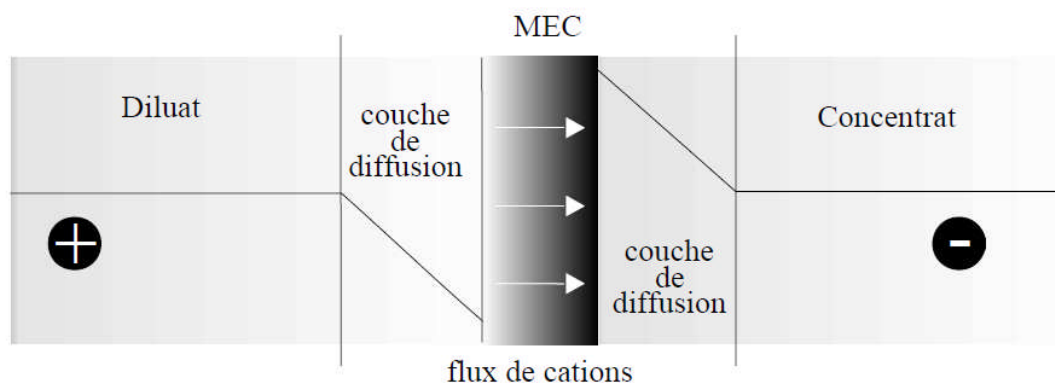
#### II.2.1.2.3. Limite de l'électrodialyse

Le transport électromembranaire s'accompagne de phénomènes secondaires susceptibles de limiter l'efficacité du procédé. On distingue :

- La polarisation de concentration appelée polarisation primaire, qui est due à la nature des solutions et aux conditions hydrodynamiques,
- La polarisation secondaire, où interviennent les propriétés de la membrane (colmatage, dissociation de l'eau, .....).

#### A. Polarisation primaire

Lors du passage du courant, il s'établit rapidement un profil de concentration lié aux différences de mobilité dans la solution et dans la membrane. Cette dernière conçue pour que les nombres de transport des contre-ions à transférer soient plus grands dans la membrane que dans la solution. Cela se traduit, à l'interface membrane/solution, par des gradients de concentration dans les couches limites laminaires. Côté diluât, on assiste à une décroissance de la concentration des contre-ions, tandis qu'une augmentation de la concentration de ces mêmes contre-ions a lieu côté concentrât (figure II.7): c'est la polarisation de concentration spécifique à la présence d'un courant électrique. La croissance graduelle de la concentration dans la zone interfaciale entre la membrane et le liquide génère un flux diffusionnel de l'interface membranaire vers la solution.



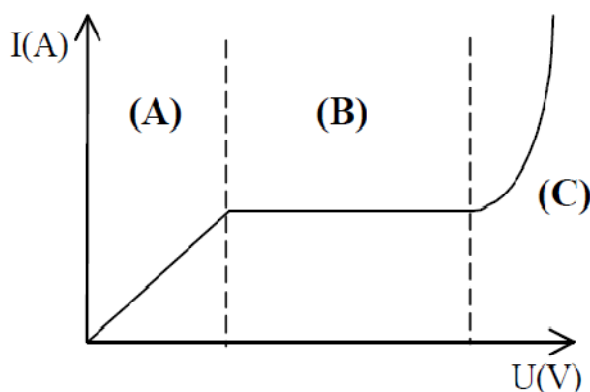
**Figure II.7 :** Gradient de concentration dans les couches limites aux interfaces membrane/solution en présence d'un courant électrique.

Si l'on augmente la tension, la densité de courant croît et les gradients dans les couches limites aussi. Lorsque le gradient est maximum, la concentration de l'ion s'annule à l'interface membrane-diluat. La résistance de la couche limite du diluat augmente alors fortement et la densité de courant plafonne à une valeur maximale, appelé densité de courant

limite et notée  $i_{lim}$ .

$$i_{lim} = \frac{z_i F D_i C_i}{\delta(t-t)} \dots\dots\dots (II.12)$$

La densité de courant limite est proportionnelle à la concentration d'ions dans la solution et au coefficient de diffusion. Le transfert des ions du compartiment de dilution vers le compartiment de concentration peut être suivi en mesurant l'évolution de l'intensité  $I$  en fonction de la tension appliquée  $V$  aux bornes du module. La courbe obtenue présente l'allure montrée à la figure II.8.





**Figure II.8:** Evolution de l'intensité de courant  $I$  en fonction du potentiel appliquée  $U$  aux bornes de l'empilement.

La courbe courant-tension se compose de trois parties :

- Une région pratiquement linéaire, notée (A), rend compte, par la valeur de la pente de la portion de droite, de la somme des résistances dues à l'électrolyte et aux membranes, et du terme de polarisation de concentration. Dans cette zone, la loi d'Ohm  $U=R.I$  est vérifiée.
- Un palier, noté (B), marque l'état de polarisation totale de la cellule; à ce stade la concentration de la solution d'électrolyte à l'interface membrane/solution atteint zéro; il s'agit de la région où la densité de courant est dite limite (DCL).
- Au-delà, l'intensité se remet à croître (C). Ceci n'est pas dû à une reprise du transfert des espèces en solution mais à d'autres phénomènes qui ont été évoqués dans la littérature tels que par exemple : la dissociation de l'eau, le transport électroosmotique etc. L'allure de la courbe  $I-V$  d'une membrane échangeuse d'ions varie en fonction des conditions externes telles que la concentration de l'électrolyte, la température, les conditions hydrodynamiques et les conditions physico-chimiques de la surface de la membrane

Lorsque la valeur de DCL est dépassée, l'efficacité du procédé diminue considérablement. Cette baisse de performance est due à une augmentation de la résistance électrique du milieu à cause d'une part de la dilution du diluant dans ses couches limites et d'autre part de la variation drastique du pH lié à la dissociation de molécules d'eau à l'interface solution- membrane (Boulahdid, 2007).

### **B .Colmatage des membranes**

Le colmatage est le dépôt de particules, de colloïdes, de macromolécules, de sels retenus à la surface ou dans la membrane, qui provoque la décroissance continue et progressive du flux. Le type de séparation et le type de membrane déterminent l'étendue du colmatage. La cause peut être une matière organique (Delimi, 1995) ou minérale, ou encore le dépôt de particules solides. Pour certaines solutions, le colmatage dépendra de paramètres physiques ou chimiques comme la concentration, la température, le pH, la force ionique des solvants et des composés, et le choix du matériau membranaire. Le colmatage est un problème difficile à éliminer complètement puisqu'il est inhérent à la conception des procédés membranaires. Mais une prévention et une réduction sont possibles.

Il existe plusieurs types de colmatage :

- Le colmatage rapide qui résulte d'un phénomène d'adsorption. Il peut intervenir en un temps très court : un moyen de détection simple est de mouiller la membrane avec le liquide

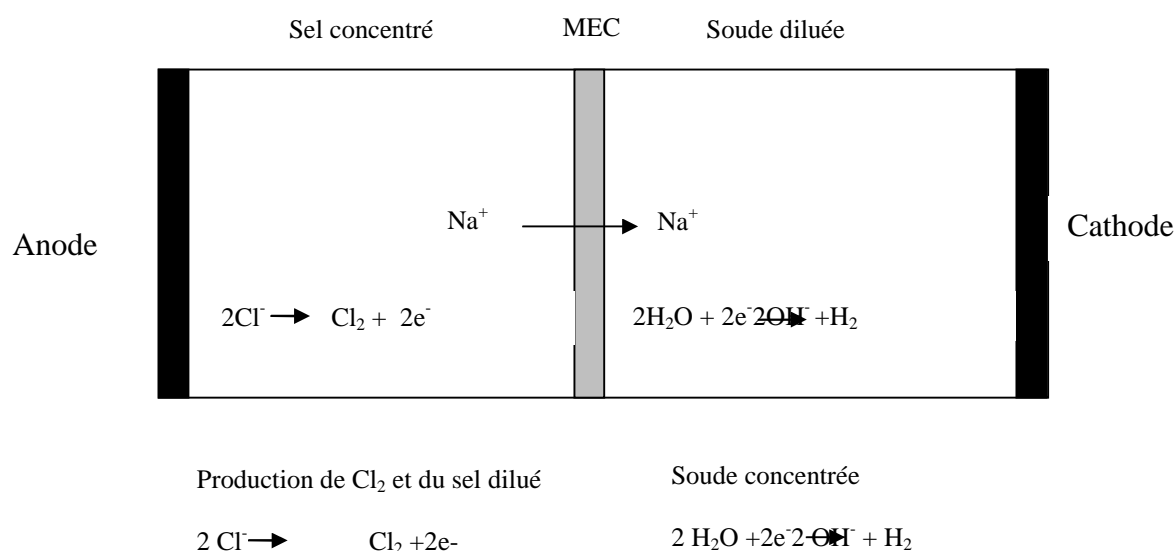
d'alimentation sans appliquer de pression. Si une décroissance marquée du flux est observée en sortie, cela indique une forte probabilité de colmatage rapide causé par des composés présents dans l'alimentation et rapidement adsorbés dans les pores de la membrane testée.

- Le colmatage cumulatif est une lente dégradation du flux transmembranaire pendant une série d'expériences. Il peut réduire le flux du perméat de moitié à plus ou moins longue échéance. C'est souvent le résultat de la décomposition progressive des composés au contact de la membrane et d'un réarrangement en une couche stable difficile à supprimer.

- Le colmatage destructif est, comme son nom l'indique, totalement irréversible. Une substance présente dans l'alimentation, parfois même à très faible concentration, ayant une affinité pour le matériau de membrane, est habituellement responsable du colmatage. Certains composés peuvent lentement s'adsorber sur la membrane et peuvent changer irréversiblement la structure de la membrane.

### II.2.1.3. Electro-électrodialyse (électrodialyse à membrane)

L'électrolyse à membrane est la technique électromembranaire dans laquelle on couple les effets d'une électrodialyse (migration d'ions au travers d'une membrane semi-perméable) à ceux d'une électrolyse (réactions aux électrodes). L'un des exemples d'application est le procédé chlore-soude à partir de solutions de NaCl concentrées comme le montre le schéma de principe de la figure (II.9) (Boulehddid, 2007; Frenzelet al, 2005).



**Figure II.9 :** Production de la soude et du chlore par l'électrodialyse à membrane (Boulehddid, 2007).

#### **II.2.1.4. Combinaison Echange d'ions-Electrodialyse**

Deux techniques sont issues de la combinaison Electrodialyse – Echange d'ions: l'électrodésionisation et l'électro-extraction.

La technique d'électro-extraction appelée aussi électrorégénération ou électropermutation a été décrite il y a 45 ans par Spiegler et al., sans connaître une grande application jusqu'à ce jour. Mais devant la croissance des prix des produits purs et devant les problèmes de pollution causés par les rejets industriels, le procédé d'électro-extraction devient intéressant.

L'électro-extraction est un procédé de séparation ionique associant l'échange d'ions sur résines et l'électrodialyse modifiée. Le procédé est aussi considéré comme une régénération électrodialytique.

##### **II.2.1.4.1. Electrodésionisation**

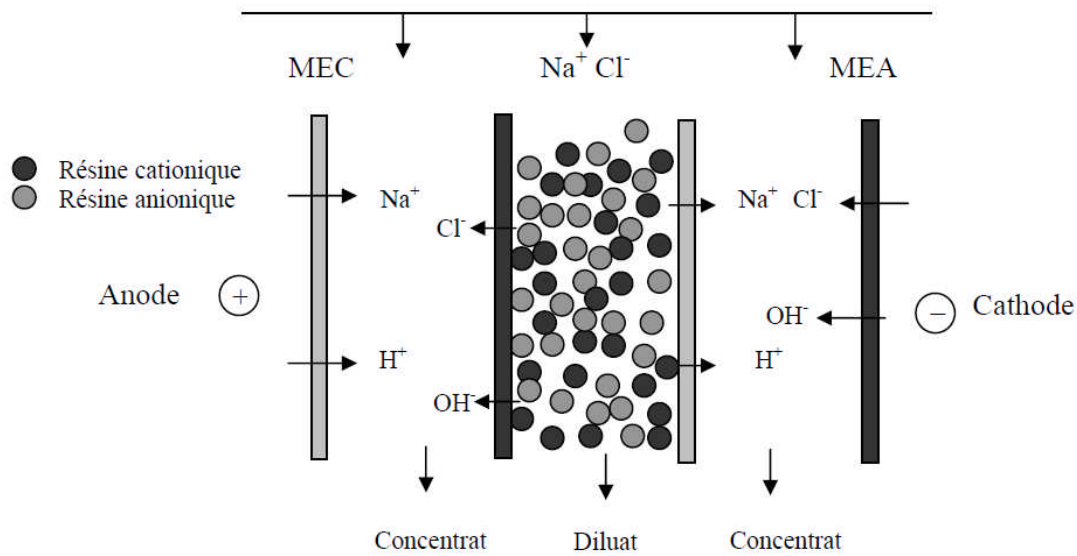
###### **▪ Principe**

L'électrodésionisation est un procédé de séparation ionique associant l'emploi des résines échangeuses d'ions et des membranes d'électrodialyse.

Ce procédé, fut décrit initialement par Walters, Weiser, Marek en 1955, par Kollsman en 1957 et développé ces dernières années pour l'obtention d'eau ultra-pure par la société Millipore; le premier module d'EDI a été commercialisé par la société en 1987 sous le nom de «lompure compact continuous deionization(CDI)».

Le principe d'électrodésionisation est schématisé sur la figure (II.10). La solution à traiter s'écoule dans les compartiments diluât de l'électrodialyseur, contenant les résines échangeuses de cation et d'anions mélangées (Ezzahar, 2005).

Sous l'effet du champ électrique les ions présents en solution migrent facilement dans les grains de résines puis dans les membranes et se concentrent dans les compartiments concentrat (Anjushris, 2009).

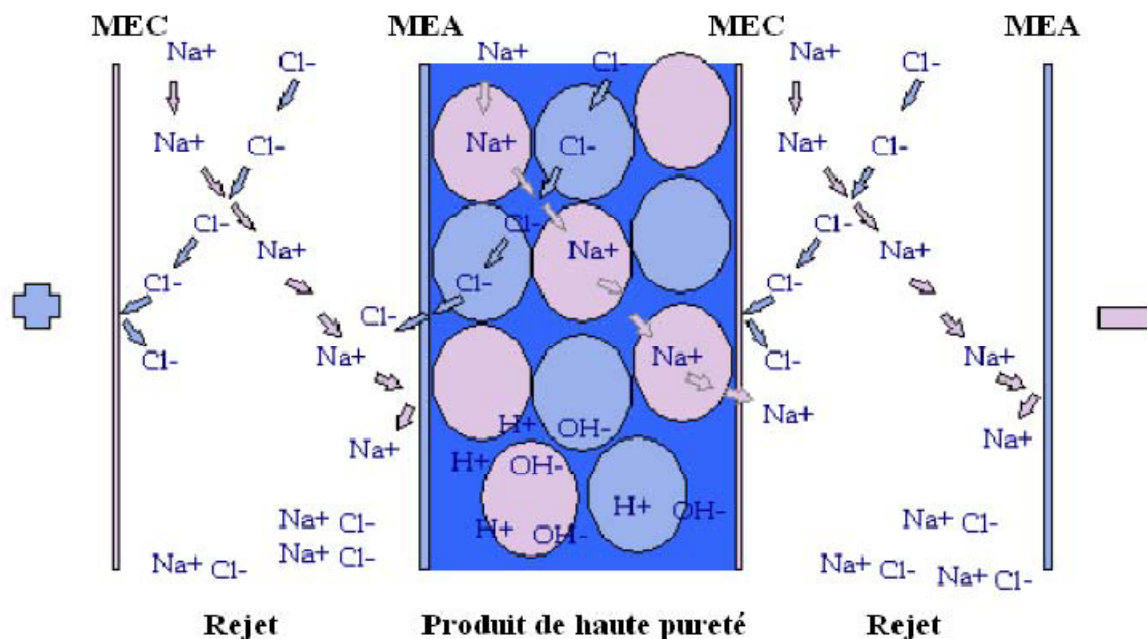


**Figure II.10:** Schéma de principe de l'électrodésionisation appliquée au traitement d'une solution de chlorure de sodium.

Un module typique d'électrodésionisation peut être considéré comme étant une succession de cellules unitaires, chaque cellule est constituée d'une membrane sélective perméable aux anions d'un côté et d'une membrane sélective perméable aux cations de l'autre côté. L'espace situé au centre de la cellule, entre les deux membranes "compartiment de dilution" est rempli de résine échangeuse d'ions. Les cellules sont séparées les unes des autres par des compartiments intercellulaires nommés compartiments de concentration.

#### ▪ Mécanisme de transfert

Le mécanisme de transfert dans l'électrodésionisation à lit mélangé est illustré par la figure II.11.



**Figure II.11:** Mécanisme de transfert dans l'électrodésionisation à lit mélangé

On distingue deux régimes de transfert : transfert élevé, et électrorégénération

En régime de transfert élevé, les résines échangeuses d'ions demeurent sous la forme sel. Elles offrent simplement un chemin plus conducteur aux ions dont la cinétique de transfert est contrôlée par le film de diffusion.

Dans le deuxième régime (électro régénération), à une salinité très faible, les résines échangeuses d'ions retrouvent électrochimiquement leur forme ( $H^+$  et  $OH^-$ ), et la désionisation est conforme au modèle d'une colonne d'échange d'ions à lit mélangé, continûment régénérée. La dissociation électrochimique de l'eau dans ce cas peut être contrôlée par la profondeur relative du lit et par la structure chimique interfaciale des résines et des membranes. Le fonctionnement par électrorégénération permet l'élimination des composés faiblement ionisés tels que la silice, les acides carbonique et silicique, et les composés organiques.

#### II.2.1.4.2. Electropermutation

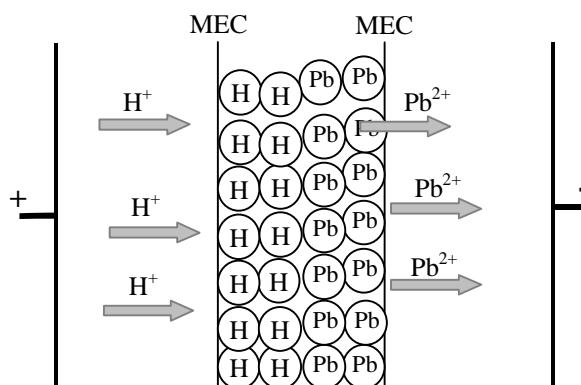
L'électrodialyse possède certaines limites intrinsèques, comme la polarisation de concentration. On peut améliorer ce procédé en ajoutant dans les compartiments de dilution un matériau poreux échangeur d'ions qui augmentera la conductivité du milieu. L'efficacité du procédé pour le traitement des solutions diluées est alors améliorée.

La technique d'électropermutation, appelée aussi électrorégénération ou encore électro-extraction continue, a été décrite pour la première fois en 1952 par Spiegler et al, sans connaître une grande application jusqu'à ce jour. Mais devant la croissance des prix des produits purs et devant les problèmes de pollution causés par les rejets industriels, ce procédé devient intéressant.

L'électropermutation (EP) est un procédé hybride de séparation ionique associant l'échange d'ions et l'électrodialyse. Ce procédé est considéré aussi comme un procédé de régénération électrodialytique (Ezzahar, 1996).

### ▪ Principe

Ce procédé a été décrit en 1980 par Strathmann et Kock, pour traiter un effluent contenant du plomb (Figure II.12).



**Figure II.12:** Schéma du principe de l'électropermutation appliquée à l'extraction des ions  $Pb^{2+}$ .

La résine échangeuse de cations est placée entre deux membranes de même type. Les deux compartiments « électrodes » contiennent une solution d'acide sulfurique. Dans un premier temps l'ion  $Pb^{2+}$  est fixé sur la résine par échange avec les protons. Après saturation, on applique un courant entre les électrodes pour régénérer la résine. Le courant induit une migration des protons à travers la première membrane échangeuse de cations (MEC). Ces protons s'échangent avec les ions  $Pb^{2+}$ , qui migrent entre les grains de résines et à travers la deuxième MEC, vers la cathode où ils peuvent soit se concentrer, soit se déposer après réduction.

La différence entre la régénération conventionnelle des REI par des réactifs chimiques et le procédé d'électrorégénération, est la nature de la force de transfert. Dans le premier cas, les protons sont fournis par des solutions d'acide qui génèrent des volumes importants de rejets. Dans le second cas, les protons provenant d'un acide dissocié et/ou générés à une

anode, sont injectés sous l'action du champ électrique au travers d'une MEC, et le plomb extrait se trouve confiné dans un volume réduit et/ou déposé sur une cathode.

Ce procédé se heurte à un phénomène limitatif, dû à la grande mobilité des protons. Le transport du courant par les protons diminue le rendement faradique de transfert des ions  $\text{Pb}^{2+}$  et par suite le rendement de régénération des REI (Ezzahar, 1996).

---

## CHAPITRE III

# ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

---



La purification de l'acide phosphorique a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche de par son importance pour un bon nombre d'applications et secteurs industriels. Le procédé de purification consiste en élimination des impuretés qui doivent leur présence au minerai qu'est la roche de phosphate et sont surtout de nature métallique mais aussi organiques. Différentes techniques de purification sont présentées dans la littérature. Ce chapitre donne une présentation de différents travaux concernant la purification de l'acide phosphorique.

### III.1. Extraction liquide -liquide (Extraction par solvant)

- **Stenstrom(1987)** a développé un modèle thermodynamique pour l'extraction du cadmium(II) contenu dans un mélange d'acide phosphorique et chlorhydrique par une amine tertiaire. Ce modèle permet de calculer l'extraction de cadmium et la co-extraction des acides phosphorique et chlorhydrique. Il a utilisé le modèle de Bromley pour calculer les coefficients d'activité dans la phase aqueuse. Il a également déterminé la constante thermodynamique d'équilibre d'extraction ( $\text{Log } K_{11} = 10,23$ ) et montré que le taux d'extraction du cadmium augmente avec la concentration d'acide phosphorique.
- **Zakareia et ses collaborateurs (1988)** ont effectué une étude sur l'extraction de l'euporium(III) de l'acide phosphorique en utilisant trois types d'extractants, 8-hydroxy quinoline (HQ), l'acide di-2-éthylhexyl phosphorique (HDEHP) et par leur mélange (HDHP+HQ dans le benzène). Ils ont étudié l'influence de la température et de la concentration de l'extractant sur la distribution de l'euporium(III) entre les phases.
- **Marcilla et al(1989)** ont étudié la purification d'acide phosphorique, en phase liquide par le dibutylether en deux étapes. Dans la première, ils ont déterminé la solubilité et les données d'équilibre de la phase liquide-liquide, pour le système tertiaire eau – acide phosphorique-dibutylether à 25°C. Dans la deuxième étape ils ont étudié l'élimination des impuretés ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{F}^-$ ) contenues dans une solution d'acide phosphorique obtenue par voie humide par le dibutyléther. Les pourcentages d'extraction des différents éléments ont également déterminés. L'analyse des résultats obtenus avec différents solvants a fait ressortir que le dibutylether est le meilleur extractant pour les impuretés métalliques et les ions sulfates.

- Dans la même voie, **Shivarudrappa et al (1990)** ont effectué une étude sur l'extraction du plutonium(IV) à partir d'un mélange des acides (0,5M HNO<sub>3</sub>, 0,75M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2,5M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) par l'acide monoocetylphenyl phosphorique (MOPPA). L'influence de la concentration de l'extractant et la présence de l'uranium sur le taux d'extraction et la réextraction du plutonium de la phase organique ont été étudiées. Les résultats obtenus montrent que plus de 95% plutonium peuvent être éliminés en deux cycles d'extraction par MOPPA à 0,05 F dilué dans le xylène à partir d'une solution d'acide phosphorique (0,5M HNO<sub>3</sub>, 0,75M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2,5 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) contenant l'uranium avec un rapport de U/Pu égal à 20.
- Afin d'éliminer le Cd(II) et le Cu(II) d'une solution d'acide phosphorique, **Gallego et al(1997)** ont proposé d'utiliser deux méthodes: extraction par solvant et membranes liquides émulsionnées. L'Acorga P50 a été utilisé pour éliminer du cuivre et le Cyanex 302 comme un réactif pour extraire le cadmium. Les performances ont été étudiées en fonction de la concentration de l'extractant (Acorga P50) et du réactif (Cyanex 302).
- **Bendjaballah (1997)** à mener une étude sur l'amélioration de l'attaque sulfurique des phosphates de DJBEL-ONK, ainsi que la purification de l'acide phosphorique, par extraction liquide- liquide. Pour l'extraction de l'acide phosphorique il à étudié deux solvants : un éther di-isopropylique et un alcool qui est le butanol-1. L'influence du temps, du rapport volumique (O/A), de la vitesse d'agitation et du rapport d'ammoniation sur le taux d'extraction a été étudiée. La réextraction est réalisée par un lavage à contre courant par l'eau déminéralisée.
- Dans une étude expérimentale qui a été menée par **El Khaiary(1997)** 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. Dans une autre étude menée par **El Khaiary1997**, 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 Al(DDNSA).
- L'extraction du cadmium d'une solution d'acide phosphorique à différentes concentrations (0,7-8,8 M) par le Cyanex 302 dilué dans le kérosène a été étudiée par **Almela et al (1998)**. Après les traitements numérique et graphique des résultats, ils ont proposé la formation d'une

espèce métallique  $\text{CdR}_2$  (HR) dans la phase organique. La valeur de la constante d'équilibre augmente avec la concentration d'acide phosphorique dans la phase aqueuse par contre une faible concentration de Cyanex 302 est suffisante pour éliminer quantitativement le  $\text{Cd(II)}$  d'une solution d'acide phosphorique.

- **Skorovarov et al(1998)** ont étudié la possibilité d'éliminer l'uranium et le cadmium contenus dans l'acide phosphorique, produit par l'attaque des phosphates naturels par l'acide sulfurique, utilisant des agents extractants, qui sont respectivement: le polyalkylphosphasene et le trioctil amine. Les paramètres étudiés dans ce travail sont: La cinétique d'extraction, le temps d'équilibre de distribution entre les deux phases, la concentration de l'extractant et la température.

- **Urtiaga et coll(2000)** ont présenté une étude comparative entre les résultats d'élimination du  $\text{Cd(II)}$  de l'acide phosphorique par trois techniques d'extraction à membrane liquides émulsionnées. Dans les trois techniques, la phase organique est constituée par le kérosène comme diluant et le Cyanex 302 comme un transporteur mobile avec une concentration entre 0,025 et 0,63 M. La phase aqueuse est constituée par l'acide phosphorique qui contient le cadmium à une concentration entre  $1,8 \cdot 10^{-4}$  et  $4,45 \cdot 10^{-3}$  M. La simulation du flux du cadmium et l'évolution de la concentration du cadmium avec le temps permettent de conclure que le taux d'élimination du cadmium et la valeur du flux massique sous les différentes conditions est donné par l'ordre : extraction par solvant non dispersé (ESND) > membrane liquide émulsionnée (MLE) > membrane liquide fixée sur un support (MLS).

- Dans le but d'effectuer une séparation des ions métalliques ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) contenus dans une solution d'acide phosphorique obtenu par voie humide, **Kislik et al(2000)** ont présenté une nouvelle technique à membrane liquide hybridée (AHLM). Ils ont utilisé une solution aqueuse d'acide polyvinylsulfonique comme une membrane liquide, une solution d'acide chlorhydrique pour la régénération, et une membrane échangeuse de cation pour séparer le courant d'alimentation et de régénération. Ils ont développé un modèle théorique pour la cinétique et la sélectivité de transport des ions  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  par le procédé à AHLM.

- Dans la même voie **Zougare (2000)** a réalisé une étude sur la recherche d'une méthodes de dosage et de purification de l'acide phosphorique. Son travail est divisé en deux parties, la

première partie est basée sur la recherche des méthodes d'analyse pour contrôler la présence de l'acide phosphorique ainsi que les impuretés existantes. La deuxième partie de cette étude, porte sur l'extraction de l'acide phosphorique par différents solvants (les alcools, les éthers, les organophosphorés) et l'extraction du magnésium par l'acide di-2-éthylhexylphosphorique.

- **Ocio et al (2004)** ont aussi étudié l'élimination du cadmium d'une solution d'acide phosphorique (0,4-7,3 M) mais par un autre extractant qu'est le Cyanex 301. Les résultats de cette étude montrent que la constante d'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration de l'acide phosphorique. De même **Nazari et al (2005)** ont appliqué la méthode d'extraction par solvant pour l'élimination du cadmium de l'acide phosphorique, mais avec un autre solvant « l'alamine 336 ». **Hannachiet al (2007)** ont présenté une étude de purification de l'acide phosphorique par extraction liquide-liquide en utilisant deux solvants le tri-butyl phosphate (TBP) et le méthyl isobutylketone (MIBK), les résultats montrent que le TBP a donné de meilleurs résultats.

- **Mellah et Benachour(2007)** ont utilisé la méthode d'extraction des métaux lourds (zinc (II), cadmium (II), chrome (III)) avec le tri-nbutyl phosphate dilué dans le kerosene. Ils ont étudié l'influence de la concentration de l'extractant et la température.

**Abdulbake(2008)** a présenté une étude de la réduction du fluore et des ions sulfate contenant dans l'acide phosphorique produit par voie humide par extraction liquide-liquide, L'effet de la concentration du solvant et de la température sur l'extraction a été étudié.

### III.2. Précipitation

- Dans une étude **Ennaassia et al(2002)** ont montré la possibilité d'éliminer le Cd (II) et As (III) des solutions d'acide phosphorique par la précipitation de CdS et As<sub>2</sub> S<sub>3</sub> avec Na<sub>2</sub>S. Ils ont trouvé qu'avec l'augmentation du degré d'acidité (la concentration d'H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ou l'addition d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et de la température, l'efficacité de l'élimination du As (III) augmente, par contre celle de Cd (II) diminue. Cependant l'efficacité de la précipitation des deux ions (Cd(II) et AS(III)) augmente avec la quantité ajoutée de Na<sub>2</sub>S. Ils ont aussi étudié la solubilité de CdS et As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> dans l'acide phosphorique et sulfurique. Les résultats montrent que la solubilité de As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> diminue avec la concentration de l'acide.

- **Boussen (2007)** a étudié la valorisation de l'acide phosphorique par précipitation du cadmium et extraction de l'uranium et a proposé un procédé de précipitation simple, unitaire qui n'exige aucun traitement préalable de l'acide. Il permet d'atteindre une épuration très efficace (97%), une grande sélectivité pour le cadmium, une consommation modérée du réactif et une durée d'agitation d'une demi-heure.
- **Abdelalet al (1999)** ont appliqué la méthode de précipitation pour le prétraitement de l'acide phosphorique où selon les résultats obtenus, la capacité d'adsorption a été remarquable pour les ions de Mn et Cu. Pour l'élimination des matières organiques présentes dans l'acide phosphorique, **Silemet al (1992)** ont aussi utilisé la méthode d'adsorption sur charbon actif comme support.
- **Abdalbakeet shino(2004)** ont aussi étudié l'élimination du Cd(II), As(III) et SO<sub>4</sub> (II) contenus dans des solutions d'acide phosphorique par la précipitation. Les résultats obtenus montrent que le taux de précipitation des sulfates augmente avec la concentration de carbonate de barium et la température, la précipitation de l'arsenic augmente avec la concentration de sulfate de sodium et l'augmentation de la température. Ils ont trouvé également que le meilleur rendement de précipitation du cadmium par le sulfate de sodium est obtenu à une température ambiante.

### III.3. Flottation

- **Bessiereetcoll(1986)** ont étudié la possibilité d'éliminer le Cd(II) et le As(III) contenus dans des solutions d'acide phosphorique dont la teneur varie de 1 à 7M par flottation avec le dithiophosphate de sodium (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> PS<sub>2</sub>Na commercialisé par HOECHST sous le nom de LET. Les résultats obtenus montrent que le rendement de flottation de ces composés est directement lié au degré de précipitation du cadmium et de l'arsenic par le collecteur (LET). Il augmente avec la concentration en espèce à collecter, avec la présence d'un excès de collecteur et avec le niveau d'acidité des solutions.

### III.4. Adsorption

- Une étude d'adsorption du plutonium(IV) contenu dans un mélange d'acide phosphorique et nitrique sur l'alumine a été menée par **Pius et ses collaborateurs (1990)**, en suivant le taux de distribution du plutonium (IV) dans l'alumine en fonction de la concentration de l'acide phosphorique et nitrique. L'influence de la présence de certains ions tels que UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>,

$\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}_2^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  sur le taux de distribution a été également étudiée. Ils ont aussi déterminé les valeurs de saturation d'adsorption, et les conditions optimales pour l'élution et la réextraction du plutonium (IV) dans une colonne d'alumine.

- **Monseret al (1999)** ont développé une nouvelle méthode pour réduire la concentration des impuretés inorganiques présentes dans l'acide phosphorique commercial tunisien. Cette méthode est basée sur la modification du charbon actif par le sodium dodecylsulfonate (SDS). La concentration de cadmium dans l'acide a été réduite à environ zéro,  $\text{V}_a$  a été réduit avec 86% et  $\text{Zn}$ ,  $\text{B}$  et  $\text{Cr}$  ont été réduits de 50%. Un autre système (charbon actif modifié par le sodium diéthylthiocarbamate (SDDC)) a été testé pour la purification de l'acide phosphorique, et il donne des résultats efficaces pour l'élimination de  $\text{Ni}$  et  $\text{V}$ .

- **El-Bayaa et al (2001)** ont étudié l'élimination des cations  $\text{Fe(III)}$  et  $\text{U(VI)}$  de l'acide phosphorique produit à Abo-Tarture, Cairo, Egypte par adsorption sur la silice naturelle blanche. Ils ont éliminé 84% de  $\text{Fe(III)}$  à une concentration initiale de  $25 \times 10^3$  ppm et une quantité d'adsorbant égale à 60 g / L et 75%  $\text{U(VI)}$  a été éliminée à une concentration initiale de 20 ppm et une quantité d'adsorbant égale à 200 g / L.

- **Daifullah (2004)** a présenté une nouvelle méthode pour réduire la concentration des ions ferriques présents sous forme d'impuretés inorganiques dans l'acide phosphorique Egyptien basée sur un traitement par écorce du riz, tout en examinant les effets de plusieurs paramètres tels que la température, la masse du support, le temps de contact, sur la capacité d'adsorption. La détermination simultanée des ions  $\text{Fe}^{3+}$  en présence des ions d'uranium avant et après traitement a montré que la concentration de l'uranium a été réduite d'environ 18% au cours d'élimination des ions  $\text{Fe}^{3+}$ .

- **Zermane et al (2012)** a présenté un travail articulé autour de l'étude expérimentale et numérique d'adsorption indépendante et compétitive pour l'élimination des cations du ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ), et des matières organiques (Dibutylphtalate – DBP) présents dans l'acide phosphorique en utilisant plusieurs adsorbants (bentonite, charbon actif industriel (CAI), charbon issu des noyaux d'olive (CNO), l'effet de plusieurs paramètres sur cette rétention tels que : l'effet du temps de contact, vitesse d'agitation, concentration initiale du polluant, pH du milieu, rapport solide/liquide, température et de la nature des adsorbants. L'étude cinétique,

thermodynamique, les isothermes d'équilibre, et la caractérisation des supports ont été présentées. D'un autre côté une étude numérique de l'adsorption des mêmes systèmes a aussi été effectuée pour calculer le coefficient de transfert de masse ( $K_f$ ) et le coefficient de diffusion ( $D_s$ ).

- **Sultanbayeva et al (2013)** ont étudié l'élimination des ions  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  et  $Pb^{2+}$  par adsorption sur la zeolite naturelle activée et sur un mélange de zéolite et de bentonite. Les résultats obtenus montrent que les plus hauts degrés de purification de l'acide ont été réalisés dans les 5 premières minutes du processus avec un taux d'élimination de 60,2% pour Fe, 95,4% pour Al, 99,0% pour le plomb et 96,6% pour le Cu.

### III.5. Echange d'ions

- Parmi six agents chélatants étudiés pour extraire le cadmium contenu dans une solution d'acide phosphorique, le « Duraphos APO 153 » s'avère le plus efficace. Cependant, les résultats du taux d'extraction obtenus, avec le DURAPHOS lors de la purification de l'acide phosphorique industriel, sont faibles. **NOURIS et al (1992)** ont attribué cet échec au fait qu'à l'échelle industrielle l'acide contient des substances et des matières capables de retenir le cadmium et empêchant ainsi son interaction avec les agents chélatants. Cette hypothèse est renforcée par l'échec d'élimination des éléments ferreux par les résines échangeuses d'ions.
- **Kabayet coll (1998)** ont étudié l'élimination du Cd(II) et du Cr(III) par des échangeuses d'ions chélatantes contenant un groupement phosphonique ( $-PO(OH)_2$ ) ou diphosphonique (RSPO, Diaion-CRP200) et une résine chélatée (Diphonix).
- **Ortiz et ses coll (1999)** ont mis au point un nouveau procédé pour éliminer le cadmium et l'uranium contenus dans une solution d'acide phosphorique (28% à 30%). Ils ont utilisé une résine échangeuse d'ions Purolite S940 pour éliminer l'uranium et une membrane assistée par un solvant Aliquate 336 pour éliminer le cadmium. Dans le cas d'une solution d'acide phosphorique à 30% qui contient initialement 200mg/l d'uranium et 50mg/l cadmium, ce procédé ne permet pas de diminuer la concentration de Cd et de U en dessous de 2 mg/l. Ils ont établi un modèle cinétique ainsi que les paramètres relatifs à l'étape d'élimination. Pour la régénération de la résine ils ont utilisé une solution à 1M d' $Na_2CO_3$ , tandis que la désorption de la membrane est faite dans l'eau.

• **Hinojosa Reyes et coll (2001)** ont étudié l'élimination du cadmium par une résine imprégnée par un agent extractant (organophosphorés), dans la première partie de ce travail, l'Amberlite XAD-7 imprégnée par le Cyanex 301, est choisie parmi plusieurs supports et extractants organophosphorés pour sa grande affinité pour le cadmium dans les solutions d'acide phosphorique. Au départ, le travail se concentre sur l'étude d'extraction du cadmium et du décapage, en mode batch et systèmes de colonnes, en utilisant des solutions synthétiques. Ce système d'extraction peut être efficacement utilisé pour la récupération du cadmium des solutions concentrées d'acide phosphorique (jusqu'à 12M). Le cadmium peut être éliminé de la résine chargée par une solution d'acide chlorhydrique (5M) et la résine peut être réutilisée sans traitement supplémentaire.

La deuxième partie de l'étude porte sur la récupération du cadmium dans l'industrie des solutions d'acide phosphorique. La présence de fer(III) et le cuivre(II) en grandes concentrations a un effet significativement négatif sur les propriétés d'extraction. Un prétraitement consistant à la réduction des ions ferriques en utilisant  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  ou de la poudre de fer. L'efficacité de l'extraction a été ainsi améliorée, mais elle reste inférieure à celle obtenue avec des solutions synthétiques. Le recyclage a également été fortement limité: La présence des autres ions concurrents peut expliquer cette diminution de l'efficacité d'extraction.

### III.6. Technique électromembranaire

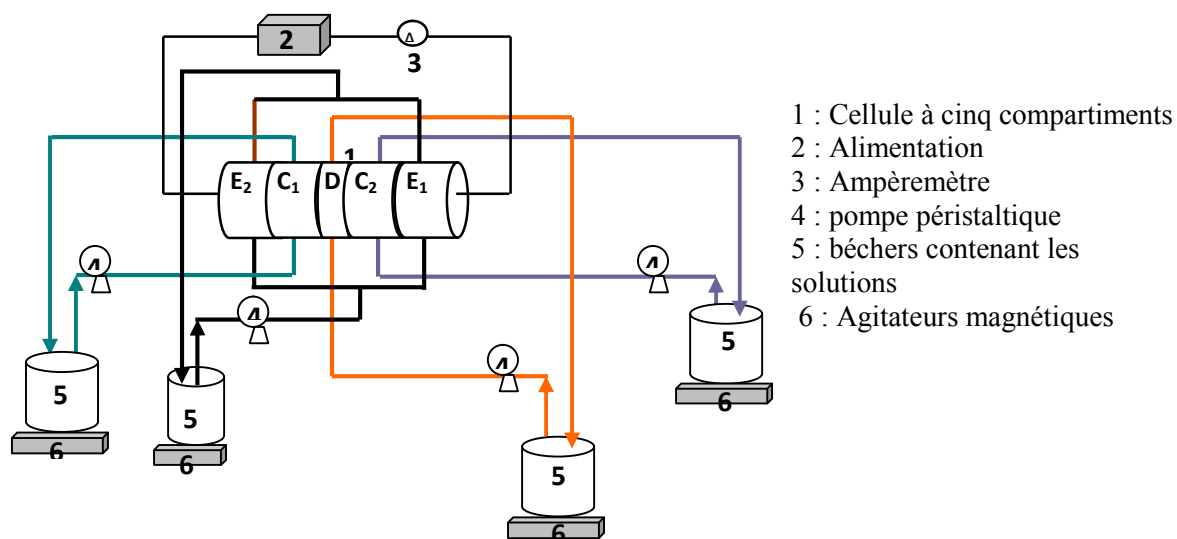
• Dans la même voie **Touaibia et al (1996)** ont effectué une étude sur la concentration et la purification d'acide phosphorique obtenu par voie humide par l'électro-electrodialyse. Ils ont utilisé une cellule à deux compartiments séparés par une membrane échangeuse d'anion de surface  $13,7\text{cm}^2$ . Le compartiment cathodique est alimenté par une solution d'acide phosphorique (4,11M) à traiter et dans le compartiment anodique circule une solution d'acide phosphorique pur à 1M, la densité de courant appliqué pendant 27 h est de  $80\text{mA/cm}^2$ . L'influence de la nature de membrane (ARA, RAI 5035) et l'effet de l'addition de l'ammonium dans le compartiment anodique sur la concentration de l'acide ont été étudiés. Les résultats obtenus montrent que la membrane ARA permet d'obtenir un meilleur taux de concentration, et que l'introduction de l'ammonium permet de réduire la fuite en proton et augmente l'efficacité de courant.

• Dans leurs travaux de recherche **Gonzalez et al (2002)** ont traité l'acide phosphorique industriel contenant les métaux Fe, Mg, Al, V, Zn, Cd, par l'osmose inverse (OI) et la



nanofiltration (NF). Les résultats obtenus montrent que les techniques (OI, NF) permettent d'obtenir des taux d'épuration très élevés, 99,3 % pour l'OI et 99,2 % pour la NF. Cependant, la NF est le meilleur choix parce qu'elle permet de traiter des solutions d'acide phosphorique concentrées (8M) avec un bon rendement.

- **Elleuchet al (2006)** ont également étudié l'élimination des impuretés minérales (Cadmium, Magnésium, Chrome, Zinc, Fer) de l'acide phosphorique par électrodialyse en présence d'un textile échangeur d'ions. Ils ont obtenu un taux d'épuration près de 30% après cinq heures de traitement pour tous les éléments (sauf pour le Fer).
- **Mecibahet Delimi (2010)** ont étudié l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la purification et la concentration d'une solution d'acide phosphorique à 28% + 20 mg L<sup>-1</sup> Pb<sup>2+</sup> avec une cellule à cinq compartiments (figure III.1). Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la densité de courant et du débit de circulation de la solution à traiter favorise le transfert des ions Pb<sup>2+</sup> dans le compartiment receveur par conséquent l'efficacité d'épuration de l'acide. Le couple de membranes CMX /AMV présente une meilleure efficacité d'élimination des ions Pb<sup>2+</sup> que le couple CDS /ADS. La reconcentration de l'acide phosphorique s'est avérée difficile à cause de la fuite en protons.



**Figure III.1.** Montage de l'installation d'électrodialyse à cinq compartiments.

La purification de l'acide phosphorique de voie humide fait l'objet de plusieurs travaux. Ces travaux mettent en œuvre l'extraction par solvant, les résines échangeuses d'ions, la précipitation et la flottation ionique.

Le coût élevé des réactifs utilisés (précipitation et extraction par solvant), la séparation du précipité qui est généralement médiocre pour tous les procédés, et ne peut s'effectuer qu'à l'aide de polyélectrolytes, l'altération du milieu ou faute de répondre aux normes désirées, l'échange d'ions présente la contrainte des cycles de régénération, demeure pour l'instant un frein à l'application industrielle de ces procédés. Cependant, les techniques électromembranaires sont des techniques propres qui n'altèrent pas le milieu traité, et qu'elles conviennent au traitement de récupération et purification des acides. Dans ce travail on se propose d'étudier la possibilité d'éliminer le cadmium de l'acide phosphorique par électrodialyse à différentes configurations et aussi par électrodialyse associée à l'échange d'ions.

---

## PARTIE EXPERIMENTALE

---

---

# **CHAPITRE IV**

## **TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET**

### **METHODES DE DOSAGE**

---

### IV.1. Présentation des matériaux échangeurs d'ions

Les deux types de membranes cationiques utilisés dans cette étude sont fournis par la société Asahi glass et DuPont. Leurs propriétés électriques et physico-chimiques sont réunies dans le tableau suivant.

**Tableau IV.1:** Caractéristiques des membranes échangeuses d'ions (Sistat et al, 1997; Ezzahar et al, 1996)

<i>Matériau</i>	<b>CMX</b>	<b>Nafion 117</b>
<i>Fabricant</i>	Asahi glass	DuPont
<i>Structure</i>	Polyvinyle-divinyle benzene	Sulfoniqueperfluoré e
<i>Type Groupe fonctionnel</i>	Cationique Fort (-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	Cationique Fort (-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
<i>Forme</i>	Feuille	Feuille
<i>Epaisseur (mm)</i>	0,18	0,21
<i>Capacité d'échange (méq g<sup>-1</sup>)</i>	1,5-1,8	0,90
<i>Teneur en eau (%)</i>	25-30	22
<i>Résistance électrique (Ω cm<sup>-2</sup>)</i>	2,5-3,5	1,1
<i>Nombre de transport</i>	t <sub>Na+</sub> = 0,98	T <sub>Na+</sub> =0,99

On a également utilisé deux types de résine cationique forte : la Duolite C20 et l'Amberlite IR120. Leurs propriétés essentielles sont présentées dans le tableau (IV.2).

**Tableau IV.2** : Caractéristiques des résines échangeuses d'ions (Smara et al,2007).

<i>Résine</i>	<b>Duolite C20</b>	<b>Amberlite IR120</b>
<i>Fabricant</i>	Rhom& Haas	Rhom& Haas
<i>Type</i>	Cationique fort (-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	Cationique fort (-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
<i>Capacité d'échange</i> éq.L <sup>-1</sup>	2,05	2,0
<i>Squelette</i>	Styrène-DVB Copolymère	Styrène-DVB Copolymère
<i>Forme ionique livrée</i>	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
<i>Granulométrie (mm)</i>	0,3 - 1,2	0,6 - 0,8
<i>Teneur en eau (%)</i>	43 - 46	45-50
<i>Densité réelle</i>	1,28	0,84
<i>Zone de pH</i>	1 - 14	0 – 14
<i>Limite de température (°C)</i>	120	130

#### IV.2. Réactifs chimiques utilisés

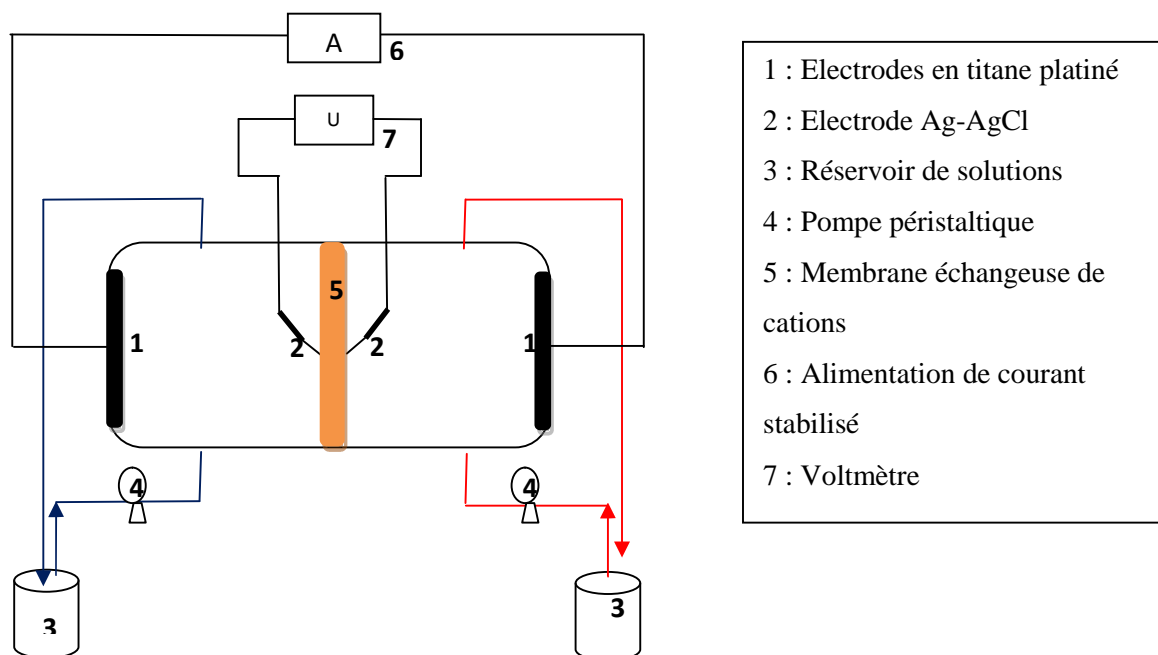
La composition de la solution à traiter a été définie par rapport à la composition de l'acide phosphorique industriel. Nous avons utilisé une solution d'acide phosphorique à 28% qui contient 20 mg L<sup>-1</sup> de cadmium.

Pour la préparation des différentes solutions nous avons utilisé des réactifs chimiques purs:

❖ H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Acide orthophosphorique à 85%. BIOCHEM
❖ HNO <sub>3</sub>	Acide nitrique à 68%. CHEMINOVA.
❖ Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Nitrate de cadmium. PANREAC.
❖ MgCl <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O	Chlorure de magnésium. PANREAC.
❖ Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O	Nitrate de zinc. ACROS ORGANIQUE.
❖ Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . 9H <sub>2</sub> O	Nitrate de chrome. MERCK.
❖ Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O	Nitrate de cuivre. RIEDEL-DEHAEN.
❖ Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . 9H <sub>2</sub> O	Nitrate de fer. RIEDEL-DEHAEN.
❖ Na Cl	Chlorure de sodium. CHEMINOV.

### IV.3.Montages expérimentaux

#### IV.3.1.Montage de la cellule de mesure du courant limite



**Figure IV.1:** Schéma de la cellule de mesure du courant limite.

Pour déterminer expérimentalement la valeur de la densité de courant limite d'une solution d'acide phosphorique contenant du cadmium, nous avons utilisé la cellule décrite dans la figure IV.1. On mesure l'évolution de l'intensité de courant  $I(A)$  ; qui traverse l'empilement en fonction de la tension appliquée. Le tracé de la courbe  $I = f(U)$  permet de mettre en évidence la valeur du courant limite.

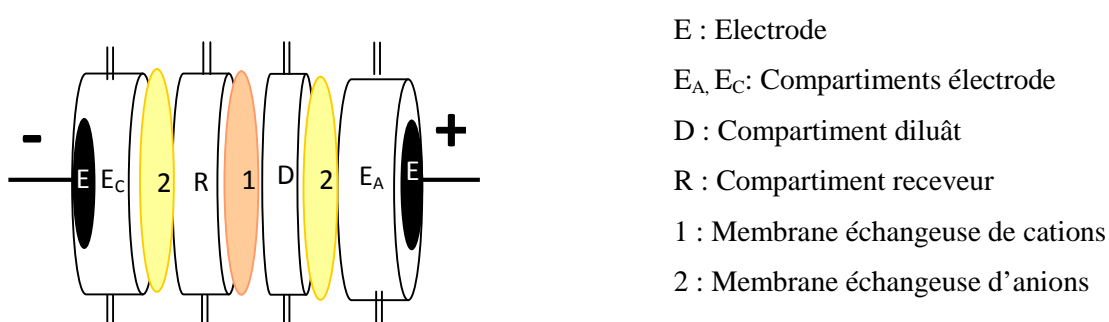
#### IV.3.2.Montage d'électrodialyse

La purification de l'acide phosphorique est réalisée par une cellule de laboratoire de forme cylindrique, constituée de quatre compartiments séparés alternativement par des membranes échangeuses d'ions de type CMX pour les échangeuses de cations et de type ADS pour l'échangeuses d'anions, la surface effective de chaque membrane est égale à  $28,26 \text{ cm}^2$ . Le matériau utilisé pour sa réalisation est le Plexiglas ayant une structure inerte, et une bonne résistance chimique et mécanique. Les dimensions de chaque compartiment sont les suivantes :

**Tableau IV.3:** Dimensions de la cellule d'électrodialyse.

	Epaisseur (cm)	Diamètre (cm)	Volume (mL)
Compartiment central	0,8	6	22,60
Compartiment receveur	1,5	6	42,39
Compartiments électrode	2	6	56,52

Cette cellule est schématiquement représentée sur la figure IV.2.

**Figure IV.2 :** Schéma de la cellule d'électrodialyse.

Elle est constituée de deux compartiments latéraux identiques appelés compartiment électrode (E<sub>A</sub>, E<sub>C</sub>) dans lesquels circule une solution d'acide nitrique à 0,1M dit de rinçage. Un compartiment receveur (R); pour la concentration de l'impureté métallique (cadmium) est alimenté par une solution d'acide nitrique à 0,1M. Le compartiment central (D) appelé compartiment de dilution ou d'alimentation (A) est intercalé entre le compartiment receveur et le compartiment anodique (E<sub>A</sub>) dans lequel circule la solution à traiter (acide phosphorique à 28% + 20 mg L<sup>-1</sup>). Sur les faces internes des compartiments électrodes sont fixées des électrodes en titane platiné, de surface égale à 12,56 cm<sup>2</sup>, à l'aide desquelles on injecte le courant dans la cellule. La cohésion et l'étanchéité de l'ensemble sont assurées par des joints et un système de serrage.

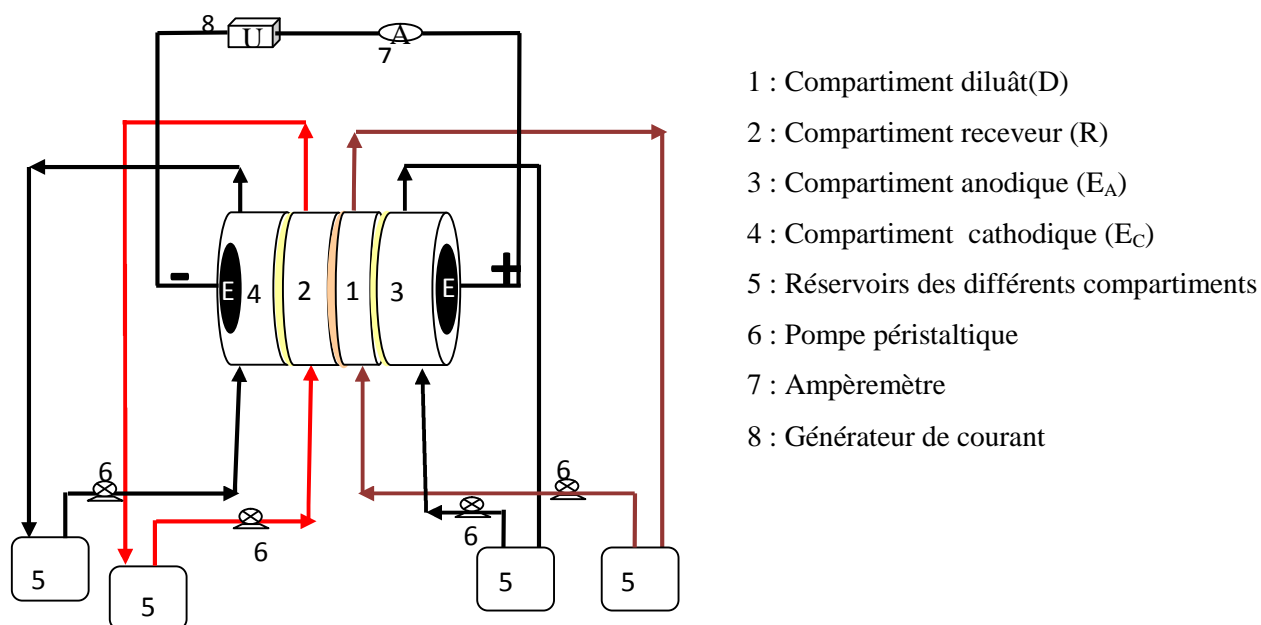
L'installation d'électrodialyse est composée des éléments suivants :

- ❖ Une cellule à quatre compartiments (figure IV.2) .
- ❖ Des pompes péristaltiques de type MASTERFLEX model 7518-10 assurent l'alimentation en solutions des différents compartiments à partir des réservoirs. Le débit est réglable.

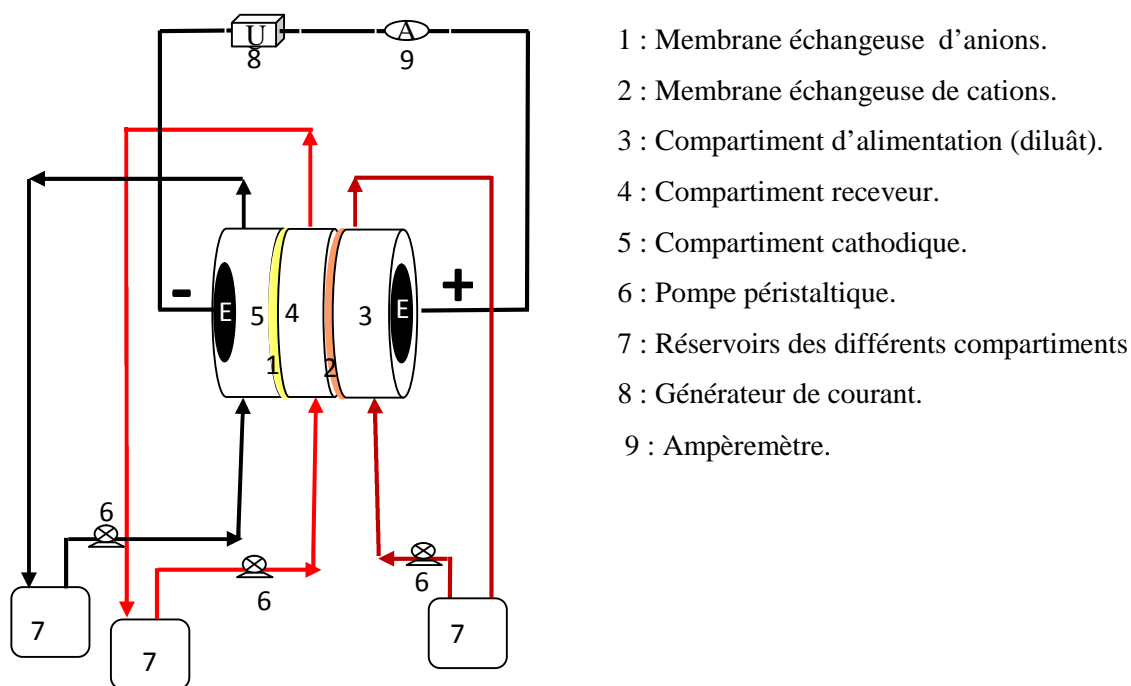


- ❖ Une alimentation de courant, de type MATRIX AX 321 IEC 61010, reliée au deux électrodes de la cellule, permet d'obtenir un courant constant entre 0 à 2,5A et un potentiel de 0 à 30 V.
- ❖ Un ampèremètre de marque METRIX MX 24B, est monté en série avec l'alimentation et la cellule.
- ❖ Quatre bécher gradués, pour recevoir les solutions.
- ❖ Des agitateurs magnétiques, de type KIKA LABORTECHNIK, assurent l'agitation des solutions dans les béchers.

Dans l'étude de l'élimination du cadmium par électrodialyse nous avons utilisé deux configurations: électrodialyse à trois et à quatre compartiments. Les deux configurations sont représentées par les figures IV.3 et IV.4.



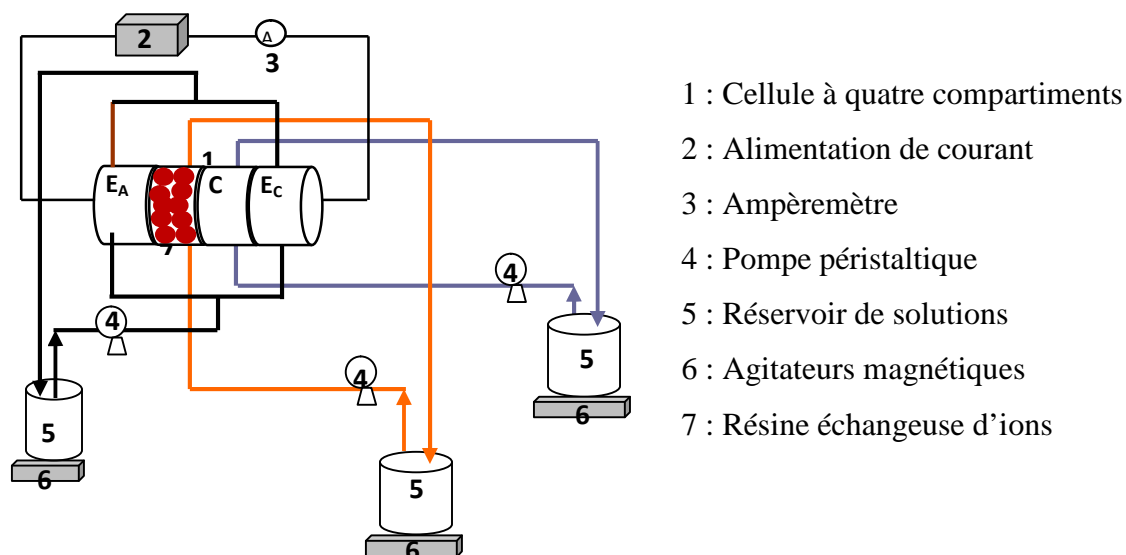
**Figure IV.3:** Représentation schématique du montage expérimental d'électrodialyse à quatre compartiments circuit fermé.



**Figure IV.4 :** Représentation schématique du montage expérimental d'électrodialyse à trois compartiments circuit fermé.

La cellule présentée dans la figure IV.4 est constituée de trois compartiments; un compartiment anodique dans lequel circule la solution à traiter, un compartiment receveur et un compartiment cathodique.

### IV.3.3. Montage d'électropermutation

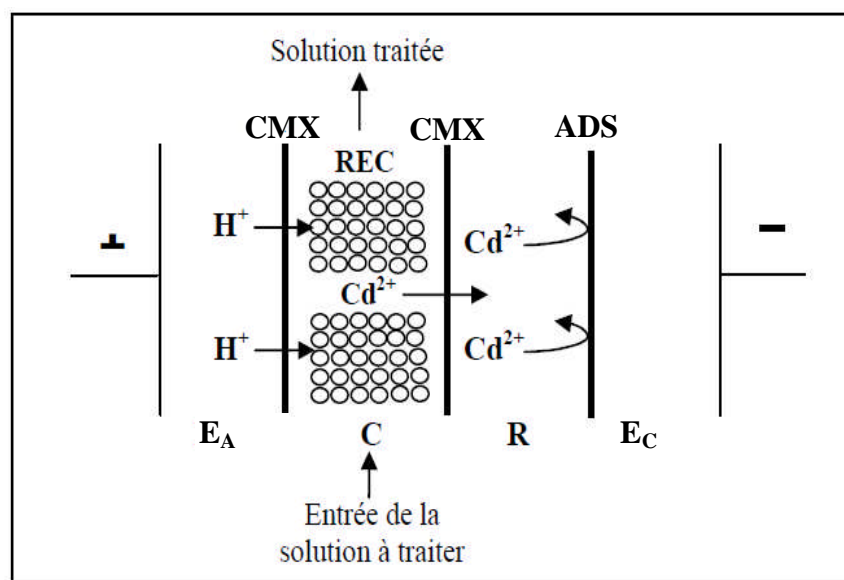


**Figure IV.5 :** Montage de l'installation d'électropermutation en circuit fermé avec une cellule à quatre compartiments.

Dans le montage d'électropermutation, le compartiment d'alimentation dans lequel circule la solution à traiter ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 28% + 20 mg  $\text{L}^{-1}$  cadmium) est délimité par deux membranes échangeuses de cations de type CMX. La résine préalablement équilibrée par la solution étudiée est insérée dans le compartiment central, la quantité de résine humide utilisée occupe tout le volume du compartiment, cette quantité est égale à une masse de 20 g lorsqu'elle est sèche. De part et d'autre du compartiment d'alimentation, on trouve les compartiments receveur de cation (R) et anodique ( $\text{E}_A$ ). A l'extrémité de la cellule, afin d'éviter l'électrodéposition des cations métalliques sur la cathode, cette dernière est séparée du compartiment receveur par le compartiment électrode cathodique ( $\text{E}_C$ ). Pendant les manipulations les compartiments du pilote sont alimentés par les solutions suivantes :

- Compartiment d'alimentation (A) : 500 mL de solution d'acide phosphorique à 28% contenant 20 mg  $\text{L}^{-1}$  cadmium.
- Dans les compartiments receveur (R) et électrodes circule dans chacun 500 mL de solution d'acide nitrique à 0,1M.

Le schéma de la figure (IV.6) explique le principe de l'élimination et de la reconcentration du cadmium par l'électropermutation sur résine.



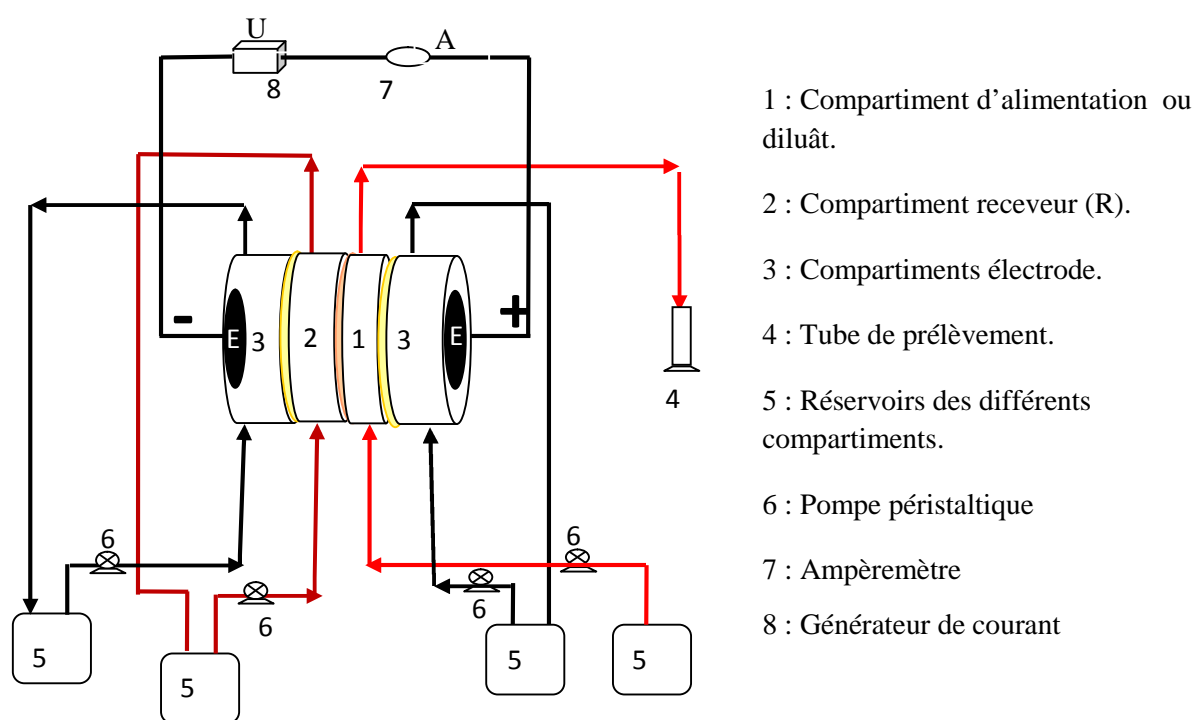
**Figure IV.6 :** Schéma du principe de l'électropermutation sur résine.

#### IV.4. Mode opératoire

On distingue deux modes de fonctionnement : circuit ouvert et circuit fermé.

##### IV.4.1. Fonctionnement en circuit ouvert

- Avant toute mesure, les membranes échangeuses d'ions CMX et ADS sont équilibrées dans la solution NaCl à 0,1M. Dans le cas d'électropermutation la résine est préalablement équilibrée par la solution à étudier.
- On remplit les deux compartiments d'électrodes et receveur avec la solution  $\text{HNO}_3$  0,1M à l'aide d'une pompe péristaltique avec un débit de  $50 \text{ mL mn}^{-1}$ .
- On fait circuler en simple passage la solution d'acide phosphorique dans le compartiment d'alimentation. A la sortie du compartiment, des prélèvements d'environ 5mL sont effectués toutes les 60 minutes.
- La durée de chaque expérience est d'environ six heures.



**Figure IV.7:** Montage expérimental d'électrodialyse à quatre compartiments en circuit ouvert.

#### IV.4.2.Fonctionnement en circuit fermé

- Un volume de 500mL d'une solution d'acide phosphorique, contenant du cadmium à  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , circule en circuit fermé entre le réservoir et le compartiment central.
- Le volume considéré circule en permanence dans la cellule. La solution d'acide phosphorique est amenée automatiquement au compartiment d'alimentation à l'aide d'une pompe péristaltique (figure IV.3).
- Pour chaque essai relatif aux conditions opératoires choisies, des prélèvements d'environ 5mL sont effectués toutes les 60 minutes depuis les réservoirs.
- Pour chaque prélèvement, on effectue une compensation de volume égal.
- La durée de chaque expérience est d'environ six heures.

#### IV.5.Méthodes de dosages

##### IV.5.1.Spectrophotométrie d'absorption atomique (S.A.A.)

Afin de suivre l'évolution des concentrations des impuretés métalliques et de l'acide phosphorique, des prélèvements sont effectués dans les différents compartiments et les concentrations sont analysées par absorption atomique (spectromètre SHIMADZU AA 6200). Le principe de cette méthode est basé sur la propriété d'absorption d'un quantum d'énergie à une certaine longueur d'onde donnée par les atomes neutres en fonction de leur concentration dans la solution à analyser.

#### IV.6. Expression des résultats

##### IV. 6.1. Flux de transfert

Les flux de transferts des cations  $\text{Cd}^{2+}$  dans le compartiment receveur ont été calculés à l'aide de la formule suivante :

$$J^R = \frac{\Delta N^R}{\Delta t} \dots\dots\dots (IV.1)$$

$\Delta N^R$  : Variation du nombre de moles dans le compartiment (R) pendant la durée  $\Delta t$ .

##### IV.6.2.Rendement faradique et nombre de transport

On détermine le rendement faradique  $R^F$  en calculant le rapport entre le nombre d'équivalents des ions transférés et la quantité théorique des équivalents :

$$R^F = \frac{Z_i J_i F}{I} 100 \dots\dots\dots (IV.2)$$

$z_i$  : Valence de l'ion i

$F$  : Constante de Faraday (C éq<sup>-1</sup>)

$J_i$  : Flux de l'ion (mol s<sup>-1</sup>)

$I$  : Intensité de courant (A)

On note que le rapport  $\frac{z_i J_i F}{I}$  est le nombre de transport

$$t_i = \frac{Z_i J_i F}{I} \dots\dots\dots (IV.3)$$

### IV.6.3.Taux d'épuration

Correspond au nombre de moles de cations extraits par rapport au nombre initial de cations. On l'exprime en pourcentage.

$$T^E = 100 \frac{C^i - C^f}{C^i} \dots\dots\dots (IV.4)$$

$C^i$ ,  $C^f$  Concentrations initiale et finale de l'impureté métallique dans la solution à traiter.

### IV.6.4. Taux de concentration

Le taux de concentration des ions dans le compartiment receveur est calculé à l'aide de la formule suivante( Wang, 2012).

$$T^C = \frac{C_R^f}{C_D^i} \times 100 \dots\dots\dots (IV.5)$$

$C_R^f$  La concentration finale dans le receveur

$C_D^i$  La concentration initiale dans le diluât

---

---

**CHAPITRE V**

**ELIMINATION DU CADMIUM PAR**

**ELECTRODIALYSE**

---

---

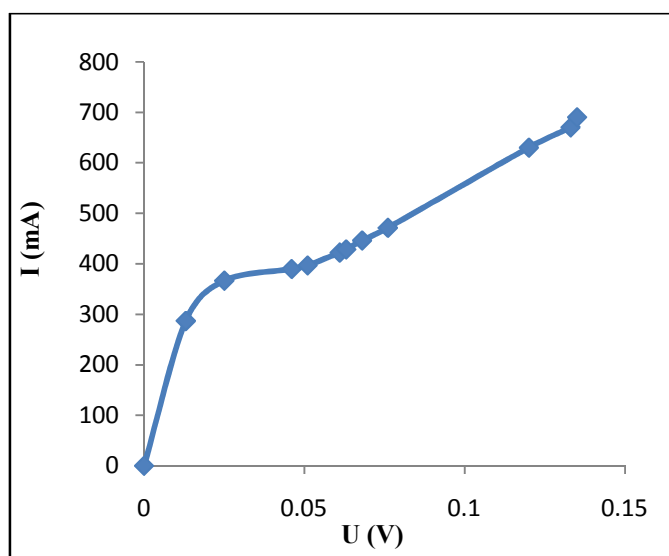
La purification de l'acide phosphorique par électrodialyse a été étudiée pour des solutions synthétiques ayant une composition proche de celle de l'acide phosphorique produit par voie humide à partir du minerai de phosphate Algérien. La composition de la solution étudiée est la suivante : acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) à 28% contenant du cadmium à 20 mg  $\text{L}^{-1}$ . L'efficacité du procédé a été analysée par la mesure de la concentration du cadmium dans la solution d'acide phosphorique traitée. Le taux d'épuration a été étudié en fonction de la densité de courant appliquée, de l'épaisseur du compartiment, de la concentration initiale du cadmium, de la concentration du cadmium dans le receveur, de la présence des autres métaux et du débit de circulation de la solution à traiter.

### V.1. Densité de courant limite

Quand la valeur du courant est égale ou supérieure à celle du courant limite la dissociation de l'eau à la surface de la membrane se produit entraînant une surconsommation d'énergie électrique et des variations de pH dont les conséquences sont néfastes pour le procédé. Ces conséquences pourraient occasionner des dégradations irréversibles des membranes et une augmentation de la résistivité du milieu. L'efficacité du procédé est donc altérée. Il faudrait toujours opérer en deçà de la valeur de courant limite (Berezina et al, 2008 ; Krol et al, 1999; Wang 2012).

Pour déterminer expérimentalement la valeur de la densité de courant limite d'une solution d'acide phosphorique contenant du cadmium, nous avons utilisé la cellule décrite dans la figure IV.1. On mesure l'évolution de l'intensité de courant qui traverse l'empilement en fonction de la tension appliquée. Le tracé de la courbe  $I = f(U)$  permet de mettre en évidence la valeur du courant limite (Figure V.1). La valeur du courant limite obtenue est égale à 389,5mA qui correspond à une densité de courant de 31,0  $\text{mA cm}^{-2}$  (la surface des électrodes égale à 12,56  $\text{cm}^2$ ).





**Figure V.1:** Courbe intensité-potentiel d'une cellule d'électrodialyse.

## V.2. Influence de quelques paramètres physico-chimiques sur l'élimination du cadmium par électrodialyse

L'étude de l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur l'élimination du cadmium par électrodialyse a été réalisée sur une cellule à quatre compartiments en mode de fonctionnement en circuit fermé.

### V.2.1. Influence de la densité de courant

Pour étudier l'influence de la densité de courant appliquée sur les performances du procédé, nous avons effectué une série d'expériences d'électrodialyse à différentes valeurs de densité de courant. Les conditions opératoires sont les suivantes:

- Une cellule à quatre compartiments (figure IV.2).
- Trois échantillons de membranes échangeuses d'ions (une cationique de type CMX et deux anioniques de type ADS) ont été équilibrés dans une solution de NaCl à 0,1 M pendant 24 heures.
- La solution à traiter ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 28% contenant du cadmium à  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ) alimente le compartiment diluât avec un débit de  $4 \text{ mL min}^{-1}$  en circuit fermé.
- Une solution d'acide nitrique à 0,1M circule dans les compartiments électrode (anodique et cathodique) avec un débit de  $50 \text{ mL min}^{-1}$ .

- Dans le compartiment de concentration de l'impureté métallique (Cadmium) (côté cathodique) circule une autre solution d'acide nitrique à 0,1M avec un débit de 50 mL min<sup>-1</sup>.
- Les densités de courant étudiées pour l'élimination du cadmium sont: **5-10 -20 et 25 mA cm<sup>-2</sup>**.
- Durée de chaque expérience est de 6 heures.

Afin d'examiner l'influence de la densité de courant sur la performance du processus d'électrodialyse, nous avons suivi l'évolution de la concentration du cadmium dans les compartiments central et receveur. A partir des résultats obtenus nous avons calculé le taux d'élimination du cadmium de l'acide phosphorique, le flux de transfert de ces ions dans le compartiment receveur, le nombre de transport et le rendement faradique avec la densité de courant appliqué.

#### V.2.1.1. Taux d'élimination

Les valeurs des taux d'élimination du cadmium de la solution à traiter obtenues pour chaque densité de courant sont regroupées dans le tableau V.1.

**Tableau V.1 :** Evolution du taux d'élimination du cadmium de l'acide phosphorique avec la densité de courant.

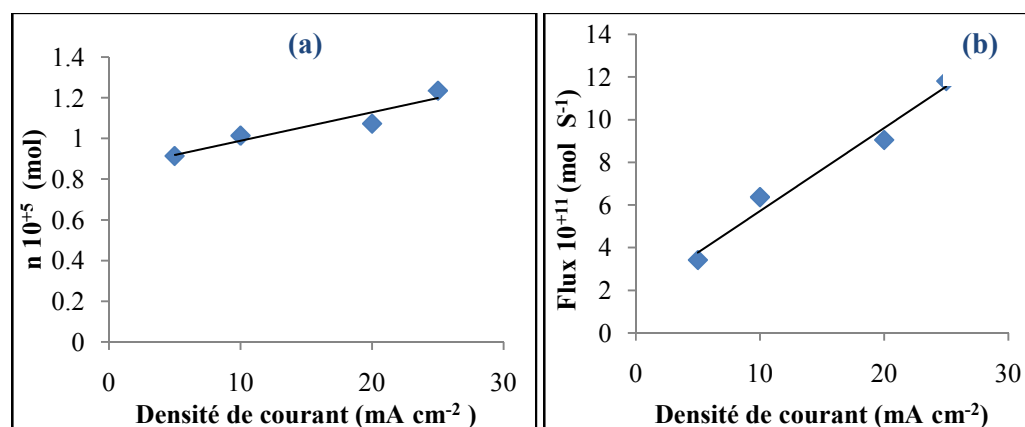
<b><i>Densité de courant (mA cm<sup>-2</sup>)</i></b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>25</b>
<b><i>T<sup>E</sup>(%)</i></b>	11,18	13,70	15,27	15,14

Les valeurs obtenues montrent que l'augmentation de la densité de courant de 5 à 20 mA cm<sup>-2</sup> entraîne une augmentation du taux d'élimination (T<sup>E</sup>). L'augmentation de la densité de courant favorise donc le transfert de masse dans le receveur mais elle induit une augmentation de la tension (consommation d'énergie). Au-delà de 20 mA cm<sup>-2</sup> la proportionnalité entre la densité de courant et le taux d'élimination cesse d'avoir lieu. On remarque que les taux d'élimination obtenus ne sont pas assez élevés. Ce résultat est un peu attendu, car la solution à traiter est très acide, ce qui a conduit à une forte compétition entre

les électro-transports des ions  $H^+$  et  $Cd^{2+}$  (Lambert et al, 2006). Nous estimons que  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  est une densité optimale puisque son augmentation jusqu'à  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  n'entraîne qu'une légère augmentation du taux d'élimination de 13,70 à 15,27 %.

### V.2.1.2. Nombre de moles et flux de transfert

Les flux de transfert du cadmium dans le compartiment receveur ont été calculés à l'aide de la formule IV.1.

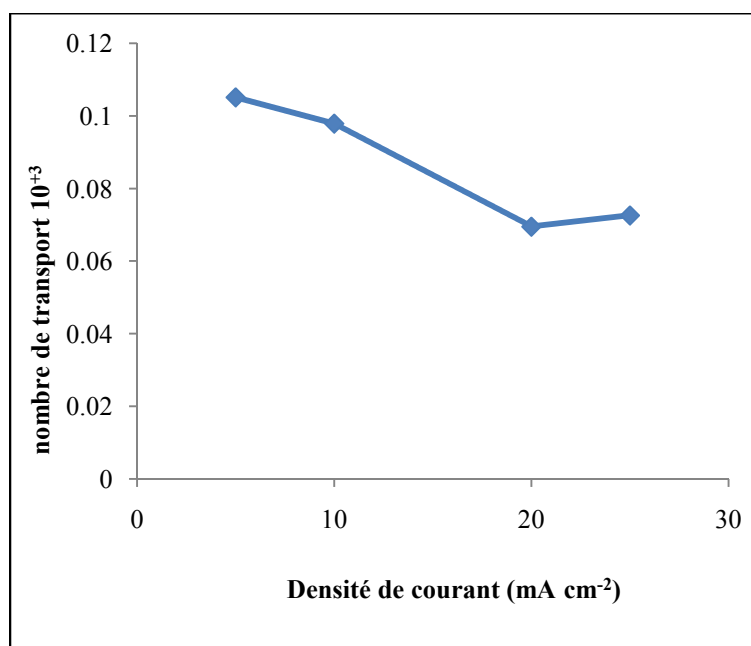


**Figure V.2 :** Evolution de nombre de moles(a) et de flux de transfert du cadmium(b) dans le compartiment receveur en fonction de la densité de courant ( $Q : 4 \text{ mL min}^{-1}$ , durée de l'ED 6 h).

Les figures (V.2) montrent d'une manière claire une augmentation du nombre de moles ainsi que celle du flux de transfert du cadmium dans le compartiment receveur avec la densité de courant.

### V.2.1.2. Nombre de transport et rendement faradique

A partir des résultats des flux de transfert du cadmium à différentes densités de courant on a calculé le nombre de transport selon la relation IV.3.



**Figure V.3 :** Variation du nombre de transport du cadmium avec la densité de courant appliquée.

On remarque, qu'en général, les valeurs des nombres de transport sont faibles, ceci est dû à la forte compétition des protons avec les ions  $\text{Cd}^{2+}$ . Nous constatons également que la valeur du nombre de transport diminue avec l'augmentation de la densité de courant. Cette diminution est due aux flux opposés (appelés flux à contre-courant) qui augmentent avec l'augmentation de la densité de courant. Le rendement faradique à différentes densités de courant est calculé à l'aide de la formule IV.2 et les résultats obtenus sont reportés dans le tableau V.2.

**Tableau V.2:** Rendement faradique ( $R^F$ ) à différentes densités de courant.

<i>Densité de courant (<math>\text{mA cm}^{-2}</math>)</i>	5	10	20	25
$R^F$ (%)	0,010	0,009	0,006	0,0072

Ce tableau permet de constater que le rendement faradique chute avec l'augmentation de la densité de courant. Il faut noter que les rendements faradiques sont faibles. Ce résultat

signifie que le courant est principalement transporté par les protons qui ont une très grande mobilité.

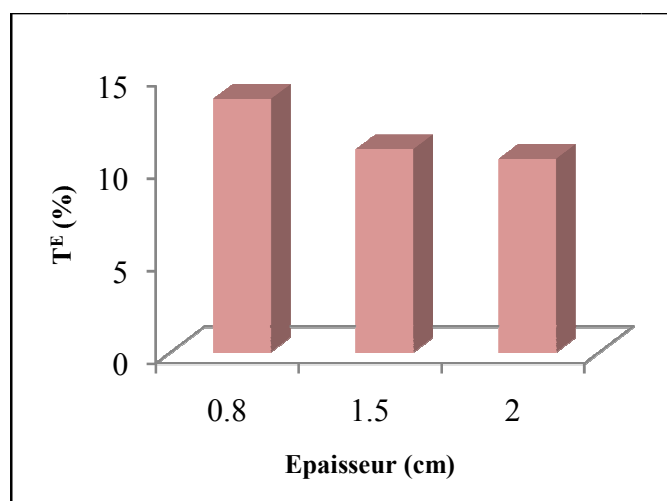
### V.2.2. Influence de l'épaisseur du compartiment central

Pour étudier l'influence de l'épaisseur du compartiment diluât sur l'efficacité d'élimination du cadmium de l'acide phosphorique, nous avons effectué une série d'expériences d'électrodialyse à différentes valeurs d'épaisseur (0,8; 1,5; 2 cm). Les conditions opératoires sont: une densité de courant égale à  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  et un débit de circulation de la solution à traiter égal à  $4 \text{ mL min}^{-1}$ .

Nous avons examiné l'évolution du nombre de moles du cadmium dans le compartiment receveur, le flux de transfert, le taux d'épuration, le nombre de transport et le rendement faradique sur les performances de l'électrodialyse.

#### V.2.2.1. Taux d'épuration

L'évolution du taux d'épuration, appelé également taux d'élimination, du cadmium en fonction de l'épaisseur du compartiment central est illustrée par l'histogramme donné dans la figure V.4.



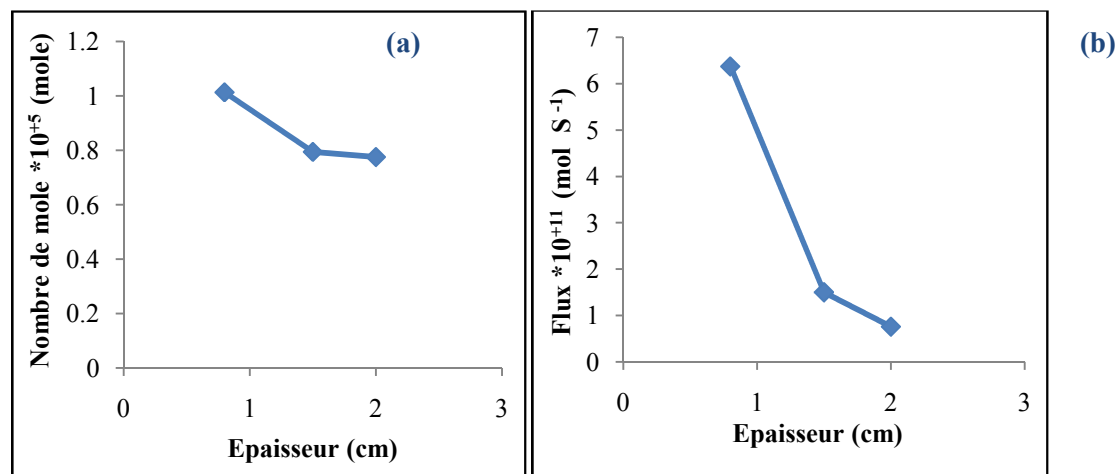
**Figure V.4 :** Variation du taux d'élimination du cadmium avec l'épaisseur du compartiment diluât.

On constate que le taux d'élimination du cadmium diminue avec l'augmentation de l'épaisseur. Le passage de la solution dans le compartiment dont l'épaisseur est plus petite entraîne un mélangeage important de la solution. Plus l'agitation est forte, plus

l'épaisseur de la couche de diffusion est petite. La diminution de l'épaisseur de la couche de diffusion favorise le transfert des ions. On remarque que l'effet de l'épaisseur est presque équivalent à celui de la densité de courant. Nous retenons l'épaisseur 0,8 cm pour la suite de l'étude.

### V.2.2.2. Nombre de moles et flux de transfert

Sur les figures V.5, nous avons reporté l'évolution du nombre de moles du cadmium dans le compartiment receveur et du flux de transfert du cadmium en fonction de l'épaisseur du compartiment diluât. Les résultats obtenus montrent que la diminution de l'épaisseur du compartiment central favorise le transfert des cations dans le compartiment receveur.

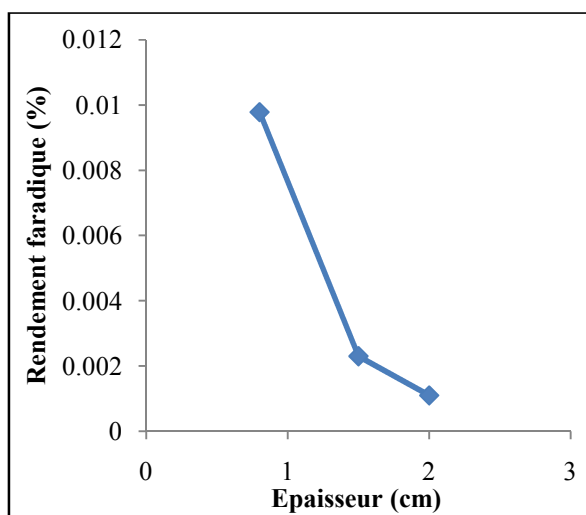


**Figure V.5:** Evolution de nombre de moles (a) et de flux de transfert (b) dans le compartiment receveur en fonction de l'épaisseur du compartiment central (densité de courant:  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $Q$ :  $4 \text{ mL min}^{-1}$ , durée de l'ED: 6 h).

La diminution de l'épaisseur du compartiment, à une densité de courant et un débit donné, contribue à l'amélioration des performances de traitement. Ce résultat s'explique par le fait que la diminution de l'épaisseur du compartiment conduit à une augmentation de la vitesse d'écoulement, proche de la membrane, favorisant ainsi la turbulence de la solution à la surface de la membrane.

### V.2.2.3. Rendement faradique

L'évolution du rendement faradique en fonction de l'épaisseur du compartiment central est représentée sur la figure V.6.



**Figure V.6:** Evolution du rendement faradique en fonction de l'épaisseur du compartiment central (densité de courant :  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $Q$ :  $4 \text{ mL min}^{-1}$ , durée de l'ED: 6 h).

Les résultats obtenus montrent également que les valeurs les plus élevées du rendement faradique ont été obtenues avec une cellule dont l'épaisseur du compartiment dilué est égale à 0,8 cm.

Il faut noter que les rendements faradiques sont faibles, le courant électrique est donc principalement transporté par les protons qui sont des espèces ioniques de très grande mobilité.

### V.2.3. Influence de la concentration initiale du cadmium

Pour étudier l'influence de la concentration initiale du cadmium dans la solution d'alimentation, sur l'efficacité du procédé, nous avons testé deux concentrations 20 et  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . Selon la littérature la concentration du cadmium dans l'acide phosphorique dans certains pays peut aller jusqu'à  $100 \text{ mg L}^{-1}$  (Elleuchet al 2006 ; Phosphates safty, 2001). Pour bien voir l'influence de la concentration initiale du cadmium dans la solution d'alimentation, circulant dans le compartiment central, sur la purification de l'acide phosphorique par électrodialyse, nous avons réalisé deux expériences sous les conditions opératoires suivantes :

- Une cellule à quatre compartiments.
- Trois échantillons de membranes échangeuses d'ions (une cationique de type CMX et deux anioniques de type ADS) ont été équilibrés dans une solution de NaCl pendant 24 heures.

- Densité de courant appliquée est de  $10\text{mA cm}^{-2}$ .
- La solution à traiter  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 28% contenant du cadmium à  $20\text{ mg L}^{-1}$  alimente le compartiment diluât avec un débit de  $4\text{mLmin}^{-1}$  en circuit fermé.
- Une solution d'acide nitrique à 0,1M circule dans les compartiments électrode (anodique et cathodique) avec un débit de  $50\text{mLmin}^{-1}$ .
- Dans le compartiment de concentration de l'impureté métallique (Cadmium) (côté cathodique) circule une autre solution d'acide nitrique à 0,1M avec un débit de  $50\text{mLmin}^{-1}$ .
- Durée de traitement est de 6 heures.

### V.2.3.1.Taux d'épuration

Les résultats des taux d'élimination du cadmium en fonction de sa concentration dans l'acide phosphoriquesont illustrés dans le tableau V.3:

**Tableau V.3** : Valeur du taux d'élimination de cadmium à différentes concentrations initiales.

<i>Concentration initiale du cadmium (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)</i>	<b>20</b>	<b>100</b>
$T^E$ (%)	13,70	10,84

Les valeurs des taux d'épuration (TableauV.3) montrent que l'efficacité du procédé décroît quand la concentration de la solution à traiter augmente. Cependant, il faut dire que le taux d'épuration obtenu avec la solution de  $100\text{ mg L}^{-1}$  est du même ordre que celui obtenu avec la solution à  $20\text{ mg L}^{-1}$  (Mohammadi, 2004).

### V.2.3.2.Nombre de moles et flux de transfert

L'évolution du nombre de moles du cadmium dans le compartiment receveur ainsi que les flux de transfert sont présentés dans le tableau V.4.



**Tableau V.4:** Evaluation du nombre de moles (n) et du flux de transfert (J) du cadmium dans le compartiment receveur avec la concentration du cadmium dans le concentrât.

<b>Concentration initiale (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>20</b>	<b>100</b>
$n \cdot 10^5 \text{ (mole)}$	1,013	4,636
$J \cdot 10^{10} \text{ (mol s}^{-1}\text{)}$	0,637	9,615

D'après les résultats du tableau V.4 on peut remarquer que le nombre de moles du cadmium dans le receveur ainsi que le flux augmentent avec l'augmentation de la concentration de la solution à traiter.

#### V.2.3.3. Rendement faradique

La variation du rendement faradique en fonction de la concentration initiale dans le compartiment central est illustrée dans le tableau V.5.

**Tableau V.5:** Evolution du rendement faradique avec la concentration du cadmium dans la solution à traiter.

<b>Concentration du cadmium dans le diluât (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>20</b>	<b>100</b>
<b>Rendement Faradique (%)</b>	0,0097	0,147

Les rendements faradiques donnent une indication sur les performances du procédé et plus particulièrement les rendements des opérations. Les résultats obtenus indiquent que les rendements électriques sont légèrement plus élevés pour la concentration 100 mg L<sup>-1</sup>. D'une manière générale le rendement faradique augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du cadmium dans la solution à traiter. Il faut noter que les rendements faradiques sont relativement faibles car en solution très acide le courant est principalement transporté par les

protons qui ont une très grande mobilité. On peut dire que la forte acidité limite les capacités du procédé à séparer le cadmium de l'acide phosphorique.

#### V.2.4. Influence du débit de circulation

Le débit est parmi les paramètres les plus importants dont dépendent les performances du procédé. Pour bien voir son effet sur la purification de l'acide phosphorique, nous avons réalisé quatre expériences d'électrodialyse à des débits différents. Les conditions opératoires appliquées sont les suivantes :

- Une cellule à quatre compartiments.
- Trois échantillons de membranes échangeuses d'ions; une cationique de type CMX et deux anioniques de type ADS, ces échantillons ont été équilibrés dans une solution de NaCl pendant 24 heures.
- Densité de courant appliquée est de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ .
- Débit de circulation de la solution à traiter sont : 1, 4, 8, 16  $\text{mL min}^{-1}$ .
- Une solution d'acide nitrique à 0,1M circule dans les compartiments électrode (anodique et cathodique) avec un débit de  $50 \text{ mL min}^{-1}$ .
- Dans le compartiment de concentration de l'impureté métallique (Cd) (côté cathodique) circule une autre solution d'acide nitrique à 0,1M avec un débit de  $50 \text{ mL min}^{-1}$ .
- Durée de traitement est de 6 heures.

L'évolution des paramètres examinés précédemment (taux d'épuration, nombre de moles dans le receveur, nombre de transport et rendement faradique), en fonction du débit sera suivie.

##### V.2.4.1. Taux d'épuration

Les résultats donnés dans le tableau V.6 montrent une augmentation du taux d'épuration avec l'augmentation du débit de circulation de la solution à traiter. Ce résultat est logique car l'augmentation du débit diminue l'appauvrissement de la solution et l'épaisseur de la couche limite (couche de diffusion). Il est nécessaire que le débit de circulation soit suffisamment important pour rendre négligeable la variation de concentration du compartiment dilué induite par le transfert d'électrolyte entre les deux compartiments (Lteif R., 2001). On remarque que l'augmentation du débit jusqu'à  $16 \text{ mL min}^{-1}$  a permis d'améliorer le taux d'élimination jusqu'à 31,41 %. Elleuch et al 2006 ont également étudié

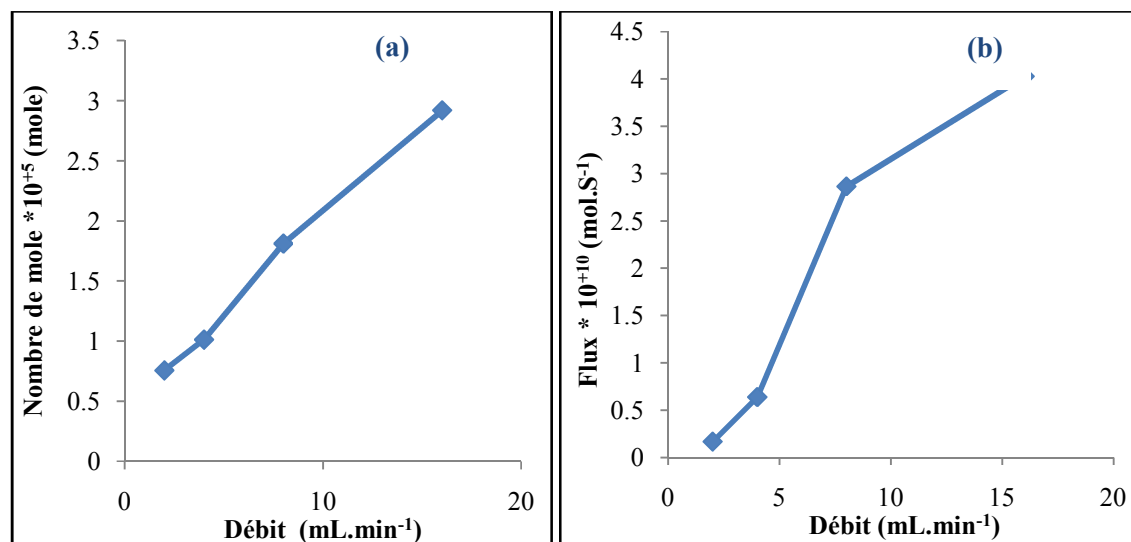
l'élimination du cadmium de l'acide phosphorique par électrodialyse en présence d'un textile échangeur d'ions. Ils ont obtenu un taux de purification (26,7 %) légèrement inférieur au nôtre. Les auteurs attribuent la petitesse de la valeur du taux de purification à la compétition des ions sulfate avec les complexes anioniques du cadmium.

**Tableau V.6 :** Variation du taux d'élimination du cadmium dans l'acide phosphorique avec le débit de circulation.

<b>Débit (<math>\text{mL min}^{-1}</math>)</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>8</b>	<b>16</b>
$T^E$ (%)	6,30	13,70	21,05	31,41

#### V.2.4.2. Nombre de moles et flux de transfert

Les figures V.7 représentent la variation de nombre de moles du cadmium dans le receveur et du flux de transfert des cations  $\text{Cd}^{2+}$  à travers la membrane échangeuse de cations en fonction du débit de circulation de la solution d'acide phosphorique.



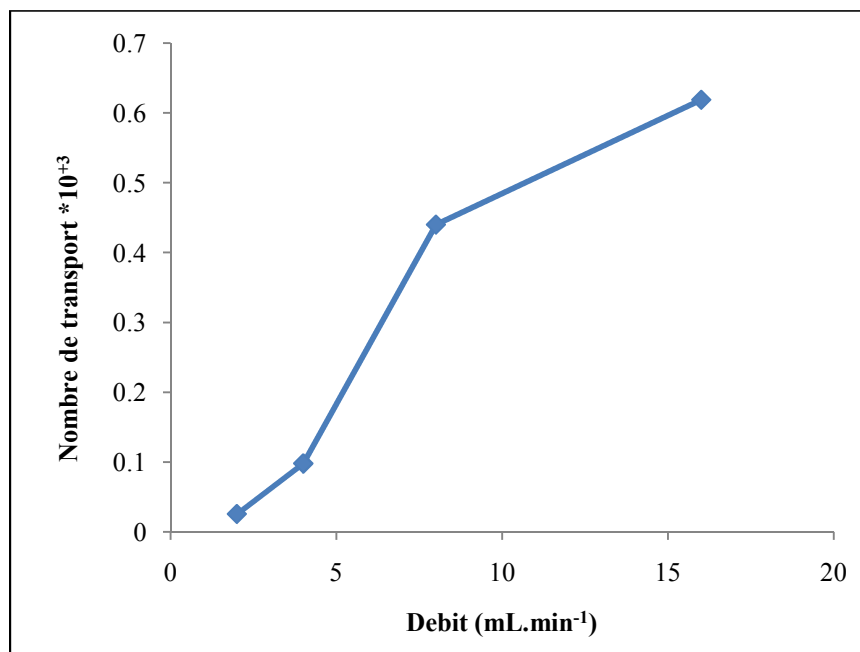
**Figure V.7:** Evolution du nombre de moles(a) et de flux de transfert(b) en fonction du débit (densité de courant :  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , durée de l'ED : 6 h).

La figure V.7 fait apparaître que, lorsque le débit de circulation de la solution à traiter augmente le nombre de moles et le flux de transfert des cations dans le compartiment receveur augmentent. Ce résultat est prévisible puisque la quantité de cations qui entre dans le

compartiment d'alimentation est directement liée au débit de la solution. Ce résultat s'explique par l'apport rapide de nouvelle solution chargée en cations diminuant ainsi l'appauvrissement de la solution et l'épaisseur de la couche limite (couche de diffusion).

#### V.2.4.3. Nombre de transport

La variation du nombre de transport avec le débit de circulation est illustrée sur la figure V.8.

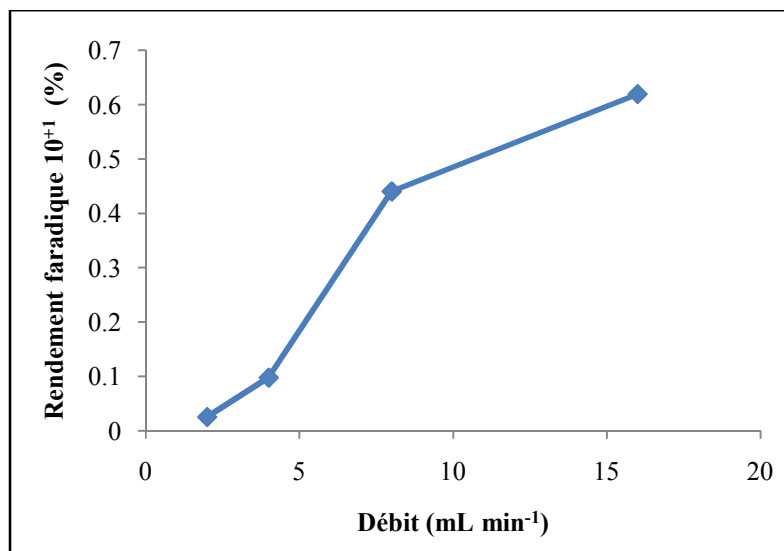


**Figure V.8:** Variation du nombre de transport du cadmium avec le débit de circulation (densité de courant:  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , durée de l'ED: 6 h).

L'allure de la courbe de variation du nombre de transport avec le débit de circulation de la solution d'alimentation est similaire à celles obtenues avec le nombre de moles et le flux. Malgré que cette augmentation est appréciable, le nombre de transport reste faible à cause de la compétition des ions  $\text{H}^+$  avec les ions  $\text{Cd}^{2+}$ .

#### V.2.4.4. Rendement faradique

À l'aide de la relation IV.2, on calcule le rendement faradique. La figure V.9 dénote clairement une augmentation du rendement faradique avec l'augmentation du débit de circulation de la solution à traiter. Il faut noter que les rendements faradiques restent toujours faibles, le courant électrique est donc principalement transporté par les protons.



**Figure V.9:** variation du rendement faradique avec le débit de circulation de la solution à traiter: (densité de courant :  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , durée de l'ED: 6 h).

#### V.2.5. Influence de la concentration du cadmium dans le receveur

Dans le procédé d'électrodialyse appliqué dans notre, l'élimination du cadmium consiste à transférer le cadmium du compartiment diluât au compartiment receveur. Logiquement après une longue durée de traitement la concentration du cadmium dans le compartiment receveur serait élevée. Pour voir l'effet de la concentration élevée du cadmium dans le compartiment receveur sur l'efficacité du procédé, nous avons réalisé des expériences à différentes concentrations du cadmium dans le compartiment receveur (0, 20, 50  $\text{mg L}^{-1}$ ).

Les conditions opératoires appliquées sont les suivantes :

- Une cellule à quatre compartiments.
- Trois échantillons de membranes échangeuses d'ions; une cationique de type CMX et deux anioniques de type ADS, ces échantillons ont été équilibrés dans une solution de NaCl pendant 24 heures.
- Densité de courant appliquée est de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ .
- Débit de circulation de la solution à traiter sont :  $4 \text{ mL min}^{-1}$ .
- Une solution d'acide nitrique à 0,1M circule dans les compartiments électrode (anodique et cathodique) avec un débit de  $50 \text{ mL min}^{-1}$ .
- Dans le compartiment de concentration de l'impureté métallique (Cd) (côté cathodique) circule une autre solution d'acide nitrique à 0,1M avec un débit de  $50 \text{ mL min}^{-1}$ .

- Durée de traitement est de 6 heures.

L'analyse des concentrations du cadmium dans le compartiment receveur nous a permis de calculer les taux d'épuration. Les résultats sont illustrés dans le tableau (V.7).

**Tableau V.7:** Taux d'élimination du cadmium.

<i><math>[Cd^{2+}]</math> dans le concentrât (<math>mg.L^{-1}</math>)</i>	<b>0</b>	<b>20</b>	<b>50</b>
<i><math>T^E</math> (%)</i>	13,70	9,96	8,56

Les résultats présentés dans le tableau V.7 montrent que le taux d'élimination des ions cadmium va diminuer avec l'augmentation de leur concentration initiale dans le concentrât. En général, selon l'équation de Nernst-Planck, le flux de transfert global correspond à la somme des flux de migration et de diffusion. Comme la concentration du cadmium dans le compartiment receveur est plus grande que celle dans le compartiment diluât, il se produit un flux de diffusion opposé au flux de migration. Ce flux de diffusion ralentit le transfert du cadmium et par voie de conséquence il réduit le taux d'élimination.

#### V.2.6. Influence de la présence des autres métaux

Les résultats de dosage d'un échantillon réel d'acide phosphorique produit par le laboratoire de Ferphos à Djebel Onk, Tebessa sont présentés dans le tableau V.8. Ce résultat nous a conduits à étudier l'influence de la présence de ces métaux sur l'élimination du cadmium. Pour cela nous avons préparé une solution synthétique répondant à la composition donnée dans le tableau.

**Tableau V.8:** Composition de la solution d'acide phosphorique étudiée.

<i>Élément</i>	<b>Cr</b>	<b>Mg</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Cd</b>
<i>Concentration (<math>mg L^{-1}</math>)</i>	100,0	1856,0	920,0	16,5	53,7	20,0

Le traitement de la solution (acide phosphorique à 28% contenant un mélange de métaux tableau V.8) par électrodialyse a été effectué en mode de circuit fermé. Avec une

cellule à quatre compartiments dans les compartiments anodique, cathodique et receveur circulent une solution d'acide nitrique à 0,1M.

La densité de courant appliquée est de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , le débit de la solution à traiter est de  $4 \text{ mL min}^{-1}$ . Dans le tableau (V.9) on présente les résultats des taux d'épuration après six heures de traitement. La présence des cations entraîne une diminution du taux d'élimination et du taux de concentration des ions  $\text{Cd}^{2+}$ . On peut dire que la présence des autres métaux réduit le taux d'élimination et le taux de concentration presque de moitié. Cette diminution est due à la compétition entre les ions  $\text{Cd}^{2+}$  et les autres cations métalliques à travers la membrane.

**Tableau V.9:** Taux d'élimination et de concentration du cadmium seul et dans le mélange de cations.

	<b>Cadmium seul</b>	<b>Cadmium dans le mélange</b>
$T^E (\%)$	13,70	7,11
$T^C (\%)$	11,39	5,98

### V.3.Comparaison entre les efficacités des cellules à trois et à quatre compartiments

Nous avons réalisé des expériences d'électrodialyse selon deux modes de fonctionnement:(circuit fermé et circuit ouvert) dans des cellules à quatre et à trois compartiments.

#### V.3.1.Electrodialyse en circuit fermé

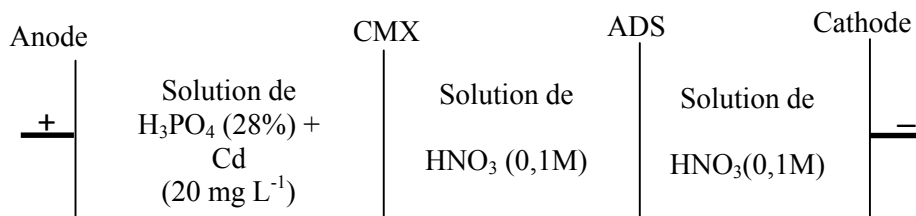
Les essais sont effectués sous les mêmes conditions opératoires de densité de courant et de débit,et qui sont maintenues constantes jusqu'à la fin de chaque expérience. Pendant le fonctionnement du procédé nous avons suivi la concentration du cadmium dans lescompartiments receveur et diluât.Les conditions opératoires d'électrodialyse sont les suivantes :

- Dans le compartiment anodique circule une solution d'acide nitrique à 0,1M.
- Dans le compartiment cathodique circule une solution d'acide nitrique à 0,1M.
- La densité du courant appliquée est égale à  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ .
- Le débit de circulation des solutions est égal à  $16 \text{ mL min}^{-1}$ .

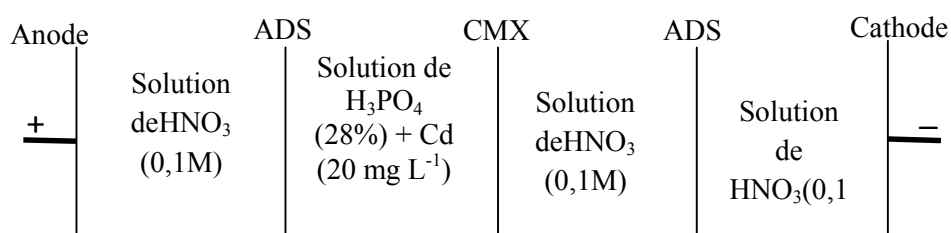
- Durée de traitement est de 6 heures.

On a effectué des essais selon les configurations suivantes :

- La configuration de la cellule à trois compartiments :



- La configuration de la cellule à quatre compartiments :



L'utilisation d'une cellule à quatre compartiments permet d'éviter que la solution à traiter soit en contact avec l'anode.

Afin d'éviter une réduction des ions  $\text{Cd}^{2+}$  à la cathode, dans les deux cas de figure, la solution à traiter est séparée de la cathode par une membrane échangeuse d'anions. Cette dernière empêche les ions  $\text{Cd}^{2+}$  d'être transférés dans le compartiment cathodique. Comme il n'y pas de risque que les ions  $\text{Cd}^{2+}$  s'oxydent à l'anode, il serait intéressant de faire circuler la solution à traiter dans le compartiment anodique, ce qui nous permettrait de diminuer un compartiment et par conséquent utiliser une cellule à trois compartiments. L'élimination d'un compartiment signifie également la diminution de la résistance électrique du circuit.

### V.3.1.1. Taux d'épuration

Le taux d'extraction du cadmium est calculé selon la relation IV.4. Les résultats sont regroupés dans le tableau V.10.



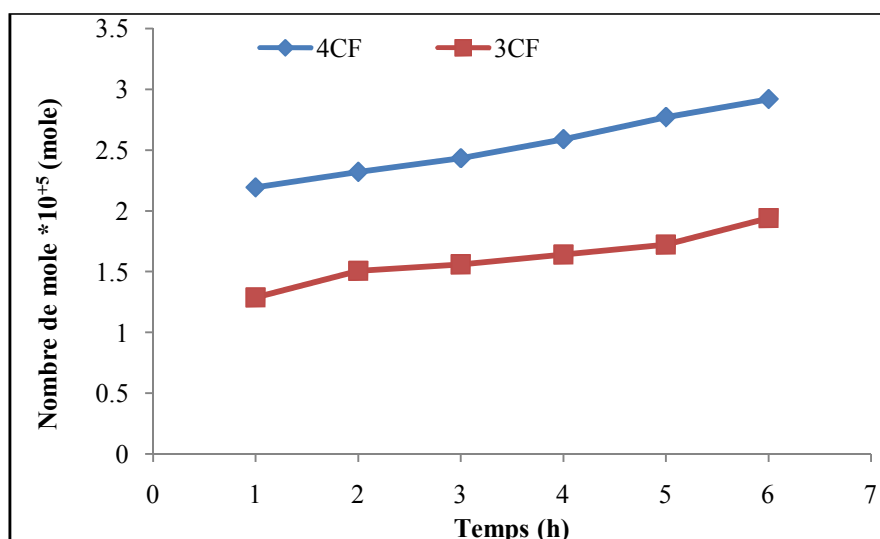
**Tableau V.10:** Taux d'épuration obtenus pour les deux types de cellules  
( $i=10\text{mA cm}^{-2}$ , débit:  $16\text{ mL min}^{-1}$ , durée de l'ED: 6 h).

<i>Configuration</i>	<b>Trois compartiments</b>	<b>Quatre compartiments</b>
<i>Taux d'épuration <math>T^E(\%)</math></i>	27,85	31,41

La comparaison des résultats (tableau V.10) montre que l'épuration réalisée avec la cellule à quatre compartiments est meilleure que celle obtenue avec celle à trois compartiments. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que dans la configuration à quatre compartiments la solution à traiter n'est pas en contact de l'anode où se forment les protons. Ces derniers, dans le cas de trois compartiments rendent le milieu plus acide et augmentent leur compétition vis-à-vis des ions de cadmium.

### V.3.1.2. Nombre de moles du cadmium dans le concentrât

Les résultats du suivi du nombre de moles du cadmium dans le compartiment receveur en fonction du temps pour les deux types de cellules sont illustrés par la figure V.10. La figure V.10 montre que pour les deux configurations étudiées, le nombre de moles transférées augmente avec le temps.



**Figure V.10:** Variation du nombre de moles du cadmium dans le concentrât avec le temps pour les deux types de cellules. (Membranes : CMX, ADS ; densité  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ ; Q:  $16 \text{ mL min}^{-1}$ ; durée d'ED: 6h).

La quantité transférée des ions  $\text{Cd}^{2+}$  est nettement plus élevée dans le cas de la cellule à quatre compartiments que celle obtenue avec la cellule à trois compartiments.

### V.3.1.3. Flux, nombre de transport et rendement faradique

Les valeurs calculées du flux de transfert du cadmium dans le concentrât, du nombre de transport et du rendement faradique pour les deux types de cellules sont données dans le tableau V.11.

**Tableau V.11:** Flux de transfert, nombre de transport et rendement faradique obtenus pour les deux types de cellules.

<i>Configuration</i>	<b>Trois compartiments (3Cpt.F)</b>	<b>Quatre compartiments (4Cpt.F)</b>
<i>Flux <math>\times 10^{10} (\text{mol s}^{-1})</math></i>	3,62	4,03
<i>Nombre de transport <math>\times 10^2</math></i>	0,055	0,061
<i>Rendement faradique (%)</i>	0,055	0,061

Nous remarquons que les trois paramètres calculés, caractérisant le transfert du cadmium, sont plus importants pour la configuration à quatre compartiments.

### V.3.2. Electrodialyse en circuit ouvert

L'électrodialyse en circuit ouvert consiste à faire circuler en simple passage la solution à traiter dans le compartiment dilué. Nous allons suivre l'évolution des paramètres examinés précédemment (taux d'épuration, nombre de mole dans le receveur, nombre de transport et rendement faradique) pour les deux types de cellules et sous les mêmes conditions opératoires.

- Dans le compartiment anodique circule une solution d'acide nitrique à 0,1M.
- Dans le compartiment cathodique circule une solution d'acide nitrique à 0,1M.

- La densité du courant appliquée est égale  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ .
- Le volume de la solution à traiter en circuit ouvert est égal à 500 mL

### V. 3.2.1. Taux d'épuration

Le taux d'élimination du cadmium est calculé selon la relation IV.4. Les résultats sont regroupés dans le tableau V.12.

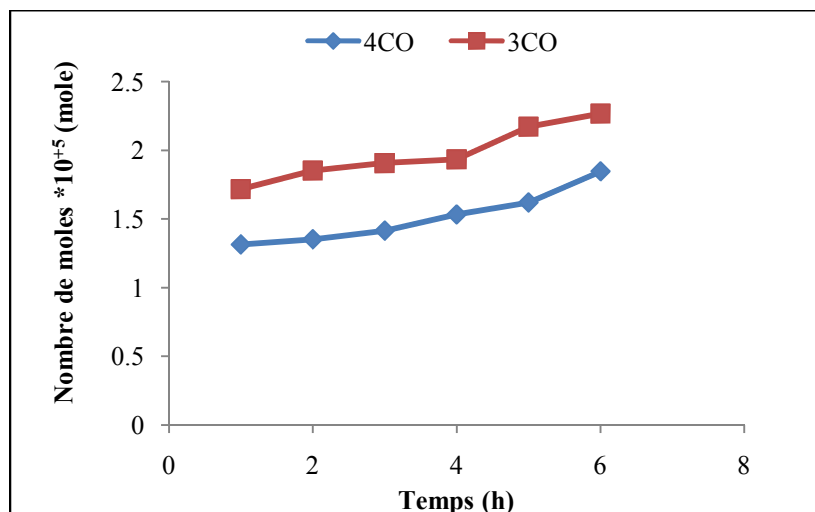
**Tableau V.12:** Taux d'épuration obtenus pour les deux types de cellules ;  
cas d'électrodialyse en circuit ouvert.

<i>Expérience</i>	<b>Trois compartiments (3Cpt.O)</b>	<b>Quatre compartiments (4Cpt.O)</b>
<i>Taux d'épuration (%)</i>	28,99	21,92

La comparaison des résultats (tableau V.12) montre que l'épuration réalisée avec trois compartiments est meilleure que celle obtenue avec configuration à quatre compartiments. Le phénomène de l'acidification de la solution à traiter observé dans le cas de configuration à trois compartiments en circuit ouvert est beaucoup moins important que celui obtenu dans le cas en circuit fermé. Ceci s'explique par le renouvellement continu de la solution à traiter qui évite une plus forte acidification par les protons issus de l'oxydation de l'eau à l'anode. Il faut noter aussi que la résistance électrique de la cellule à 3Cpt.O est plus faible que celle de la cellule à 4Cpt.O; ceci implique que pour la même densité de courant appliquée, la tension appliquée est plus petite dans le cas de 3Cpt.O par conséquent une consommation d'énergie électrique plus faible.

### V.3.2.2. Nombre de moles du cadmium dans le concentrât

Les résultats du suivi de la variation du nombre de moles du cadmium dans le compartiment concentrât en fonction du temps pour les deux types de cellule sont illustrés par la figure V.11.



**Figure V.11:** Variation du nombre de moles du cadmium dans le concentrat avec le temps pour les deux types de cellules. (Membranes : CMX, ADS; densité  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ ; durée d'ED : 6h).

La figure V.11 montre que le transfert du cadmium est nettement plus élevé dans le cas de la cellule à trois compartiments que celui avec la cellule à quatre compartiments.

### V.3.2.3. Flux et rendement faradique

Les valeurs calculées de flux de transfert du Cd dans le concentrat et du rendement faradique pour les deux types de cellule sont données dans le tableau V.13.

Nous remarquons que les résultats (flux de transfert et rendement) obtenus avec la configuration d'électrodialyse en circuit ouvert à trois compartiments sont meilleurs que ceux obtenus avec la configuration à quatre compartiments.

**Tableau V.13:** Flux de transfert ( $F$ ) et rendement faradique ( $R^F$ ) obtenus après six heures d'électrodialyse pour les deux types de cellules.

Expérience	Trois compartiments (3Cpt.O)	Quatre compartiments (4Cpt.O)
$J * 10^{10} (\text{mol s}^{-1})$	3,056	2,953
$R^F (\%)$	0,068	0,045

#### V.4.Comparaison entre les modes de traitement par électrodialyse: circuit ouvert et circuit fermé

Les résultats des études présentées précédemment ont montré qu'essentiellement sur le plan d'efficacité d'élimination du cadmium et qu'en mode de circuit fermé la cellule à quatre compartiments est meilleure. Cependant, en mode circuit ouvert la cellule à trois compartiments est plus efficace. Il faut signaler que certaines considérations nous contraignent à ne pas envisager la purification de l'acide phosphorique par un procédé utilisant une cellule à trois compartiments. En effet, Benredjemet al, 2012 ont montré que le phosphate Algérien contient beaucoup de métaux tels que Cd, Mn, Pb, Cr,...etc. La présence du chrome III dans la solution d'acide phosphorique en contact de l'anode peut conduire à son oxydation en Chrome VI, élément très toxique. Pour cette raison deux expériences d'électrodialyse ont été réalisées en circuit fermé et en circuit ouvert avec une cellule à quatre compartiments. Afin qu'on puisse comparer les efficacités des deux modes de fonctionnement (circuit ouvert et circuit fermé) on a pris des volumes égaux de la solution à traiter. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V.14.

**Tableau V.14:** Comparaison entre les efficacités d'élimination du cadmium en circuit ouvert et circuit fermé.

Circuit ouvert	Circuit fermé			
	Débit (mL min <sup>-1</sup> )			
	2	4	8	16
21,92	6,30	13,70	21,05	31,41

Le volume de la solution à traiter en circuit ouvert est égal à 500 mL, il traverse la cellule avec un débit de 1,2 mL min<sup>-1</sup>. En circuit fermé, le volume à traiter est également de 500 mL circule dans la cellule avec des différents débits de 2, 4, 8, 16 mL min<sup>-1</sup>. La comparaison des résultats (tableau V.14) montre que lorsque l'épuration en circuit fermé est réalisée avec des débits faibles, l'épuration réalisée en circuit ouvert est meilleure.

Cependant, l'épuration en circuit fermé est plus efficace lorsque le débit est augmenté jusqu'à 16 mL min<sup>-1</sup>.

**Conclusion**

Dans cette partie, l'étude de l'élimination du cadmium par électrodialyse a fait ressortir principalement que la densité de courant appliquée à la cellule d'électrodialyse influe sur l'efficacité du traitement. En effet l'augmentation de la densité de courant de 5 à 20 mA cm<sup>-2</sup> entraîne une augmentation du taux d'élimination.

L'épaisseur du compartiment a également un effet sur l'efficacité de l'électrodialyse les résultats ont montré que plus l'épaisseur du compartiment est petite plus l'efficacité d'élimination du cadmium est grande. Cependant, l'effet de la concentration du cadmium sur le taux d'élimination est peu important.

L'accumulation du cadmium obtenue après une longue durée de traitement dans le compartiment receveur pourrait conduire à la diminution des performances du procédé d'électrodialyse. La présence des autres cations métalliques limite également l'efficacité du procédé.

En mode de circuit fermé, l'augmentation du débit de circulation de la solution favorise l'élimination du cadmium.

Le fonctionnement en circuit fermé et à débit élevé s'est relevé plus efficace que celui en circuit ouvert.

---

**CHAPITRE VI**

**PURIFICATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE**

**PAR ELECTROPERMUTATION**

---

Dans certains travaux (Smara,2005;Ezzahar,1996) on a montré que l'association de l'échange d'ions à l'électrodialyse permettrait d'améliorer la séparation des métaux. Cependant, le milieu, en général traité, est neutre ou faiblement acide. Dans notre cas le milieu est très acide ce qui pourrait conduire à une forte compétition des protons avec les cations métalliques. Dans le chapitre précédent on a obtenu un taux d'élimination du cadmium par électrodialyse égal à 31, 41%. Dans le but d'améliorer le taux d'élimination nous étudierons le couplage de l'échange d'ions avec l'électrodialyse, technique appelée également électropermutation (EP). Donc il s'agit d'étudier l'effet de l'apport de la présence de la résine, dans le compartiment central, à l'efficacité de l'électrodialyse. L'étude de l'élimination du cadmium par électropermutation (EP) a été réalisée sur des solutions synthétiques d'acide phosphorique à 28% contenant du cadmium à  $20 \text{ mg L}^{-1}$ . On s'intéressera essentiellement à l'étude de l'influence de la densité de courant, du débit, de la nature de la membrane et de la résine, de la nature et de la concentration de l'acide régénérant et de la concentration de l'acide phosphorique sur la performance du procédé d'électropermutation. Deux modes de fonctionnement seront étudiés: mode en circuit fermé et mode en circuit ouvert

### **VI.1.Électropermutation en circuit fermé d'une solution d'acide phosphorique contenant du cadmium**

Le mode en circuit fermé implique que la solution à traiter, traversant le compartiment central, circule entre le réservoir de la solution et la cellule en circuit fermé.

#### **VI.1.1.Influence de la présence de la résine sur l'efficacité de l'électrodialyse**

L'expérience d'électrodialyse a été refaite mais cette fois-ci en présence de la résine dans le compartiment central. Dans cette combinaison on s'attend à un échange d'ions sur la résine et une migration des ions sous le champ électrique. La technique qui associe l'échange d'ions à l'électrodialyse est appelée « électropermutation, EP ». Les résultats obtenus par électropermutation sont comparés à ceux d'électrodialyse, obtenus précédemment, dans le tableau VI.1. Les conditions opératoires appliquées sont les suivantes :

- La résine échangeuse de cation C20 (20 g sèche) est équilibrée dans une solution étudiée.
- Dans le compartiment d'alimentation circule une solution d'acide phosphorique contenant  $20 \text{ mg L}^{-1}$  cadmium.



- Dans les compartiments cathode, anode et receveur circule une solution d'acide nitrique à 0,1M.
- Le débit de la solution d'alimentation dans les deux procédés est :4 mL min<sup>-1</sup>.
- Le débit de circulation des autres solutions dans les compartiments cathode, anode et receveur est identique et égal à 50 m L min<sup>-1</sup>.
- La densité de courant appliquée dans l'EP et l'ED est: 10 mA cm<sup>-2</sup>.
- Durée de chaque procédé est de six heures.

**Tableau VI.1 :** Comparaison entre les efficacités des deux procédés ; Electrodialyse et Electropermutation.

<i>Procédé</i>	<b>Electrodialyse classique</b>	<b>Electropermutation sur résine</b>
<i>[Cd<sup>2+</sup>] dans le diluât (mg L<sup>-1</sup>)</i>	17,26	5,86
<i>Taux d'élimination du Cd(%)</i>	13,70	70,70

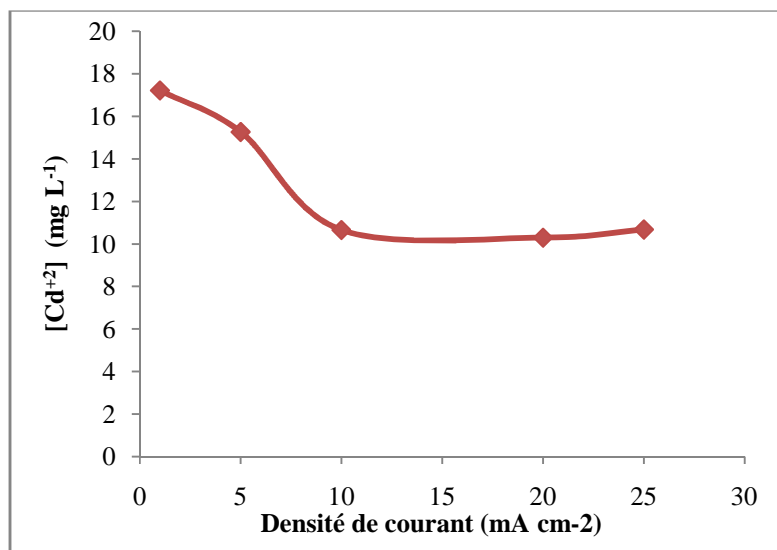
Les résultats présentés dans tableauVI.1 montent que l'élimination du cadmium est plus efficace dans le cas de l'électropermutation sur résine. Pour la suite de l'étude nous avons retenu la configuration d'électrodialyse combinée à l'échange d'ions sur résine. Dans le but d'optimiser la technique, nous allons étudier l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur l'efficacité de la technique.

### VI.1.2.Influence de la densité de courant

Afin d'examiner l'influence de la densité de courant sur l'élimination du cadmium de l'acide phosphorique par électropermutation, nous avons effectué des expériences de purification à différentes densités de courant. Les conditions opératoires appliquées sont identiques à celles appliquées dans l'étude précédente. Les densités de courant étudiées sont : 1,5,10, 20,25 mA cm<sup>-2</sup>.

La concentration du cadmium dans le compartiment central est mesurée après six heures de traitement à une densité de courant donnée. La variation de la concentration du cadmium dans le compartiment central avec la densité de courant appliquée est exprimée dans la figure IV.1.

On remarque sur la figure VI.1 que lorsque la densité de courant augmente dans l'intervalle 1 – 10 mA cm<sup>2</sup> la concentration du cadmium dans la solution à traiter diminue par conséquent, l'élimination du cadmium augmente. Cependant l'augmentation davantage de la densité de 10 à 20 n'entraînerait qu'une très légère variation de la concentration du cadmium dans la solution à traiter. A la densité 25 mA cm<sup>-2</sup>, la concentration du cadmium est légèrement supérieure à celle obtenue à 20 mA cm<sup>-2</sup>. La faible diminution est due au faible transfert des ions de cadmium dans le compartiment receveur. A l'approche de la densité de courant limite (31 mA cm<sup>-2</sup>) on observe le phénomène de dissociation de l'eau qui conduit parfois à la précipitation des ions cadmium à la surface de la membrane, réduisant ainsi leur transfert dans le compartiment receveur.



**Figure VI.1:** variation de la concentration du cadmium dans le compartiment diluât avec la densité de courant. (cellule à quatre compartiments, membranes CMX et ADS, résine équilibrée, Q: 1 mL min<sup>-1</sup>, durée: 6h).

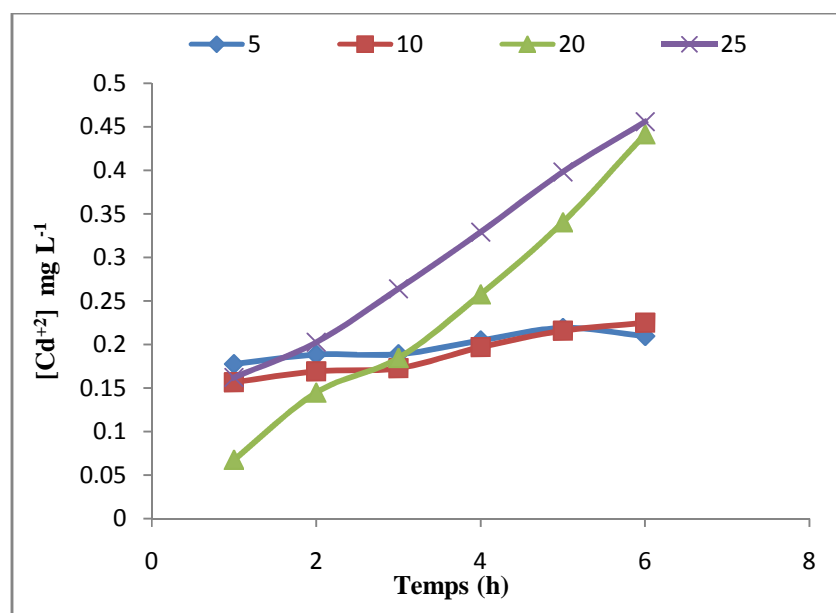
L'évolution du taux d'épuration de l'acide phosphorique par électropermutation avec la densité de courant appliqué est représentée dans le tableau VI.2.

**Tableau VI.2:** Taux d'élimination du cadmium à différentes valeurs de la densité de courant. (Cellule à quatre compartiments, membranes CMX et ADS, résine équilibrée, Q: 1 mL min<sup>-1</sup>, durée: 6h).

<i>Densité de courant (mA cm<sup>-2</sup>)</i>	<b>1</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>25</b>
<i>Tension (V)</i>	2,3	2,7	3,3	3,8	4,3
<i>T<sup>E</sup> (%)</i>	13,91	23,65	46,70	48,54	46,63

L'analyse des résultats présentés dans le tableau VI.2 permet de constater qu'avec l'augmentation de la densité de courant dans la plage 5÷20 mA cm<sup>-2</sup> le taux d'élimination augmente. Au-delà de 20 mA cm<sup>-2</sup> le taux d'épuration chute faiblement. L'augmentation la plus sensible du taux d'élimination a été observée lorsque la densité de courant passe de 5 à 10 mA cm<sup>-2</sup>. On remarque que le taux d'élimination chute légèrement quand la densité de courant passe de 20 à 25 mA cm<sup>-2</sup>. Ce qui nous a amené à choisir 10 mA cm<sup>-2</sup> comme une densité optimale pour les expériences ultérieures.

La figure VI.2 montre que la concentration du cadmium dans le receveur augmente avec l'augmentation de la densité mais la quantité du cadmium transféré reste inférieure à celle éliminée de la solution à traiter. Cette différence de quantité est due probablement à la fixation de la plupart des cations Cd<sup>2+</sup> sur la résine. En effet, la quantité d'ions cadmium, contenue dans la solution entrant dans le compartiment central, se partage entre la fixation sur la résine et le transfert dans le compartiment receveur sous l'influence du champ électrique. C'est pourquoi la quantité transférée dans le compartiment receveur est inférieure à celle éliminée. Cette hypothèse est appuyée par des résultats obtenus dans la partie VI.1.10. On remarque également qu'aux faibles densités de courant (5 et 10 mA cm<sup>-2</sup>) la quantité transférée est plus faible que celle observée aux densités plus élevées (20 et 25 mA cm<sup>-2</sup>). Ce résultat est logique, puisque le flux de transfert dépend de la densité de courant appliquée. Le choix de la densité de courant 10 mA cm<sup>-2</sup> se justifie par le taux d'élimination obtenu à cette densité et qui est proche de celui obtenu à 20 mA cm<sup>-2</sup> et également par la consommation d'énergie électrique plus faible à 10 mA cm<sup>-2</sup>.



**Figure VI.2:** Variation de la concentration du cadmium en fonction du temps. (cellule à quatre compartiments, membranes CMX et ADS, résine équilibrée, Q: 1 mL min<sup>-1</sup>, durée: 6h).

### VI.1.3. Influence du débit de circulation

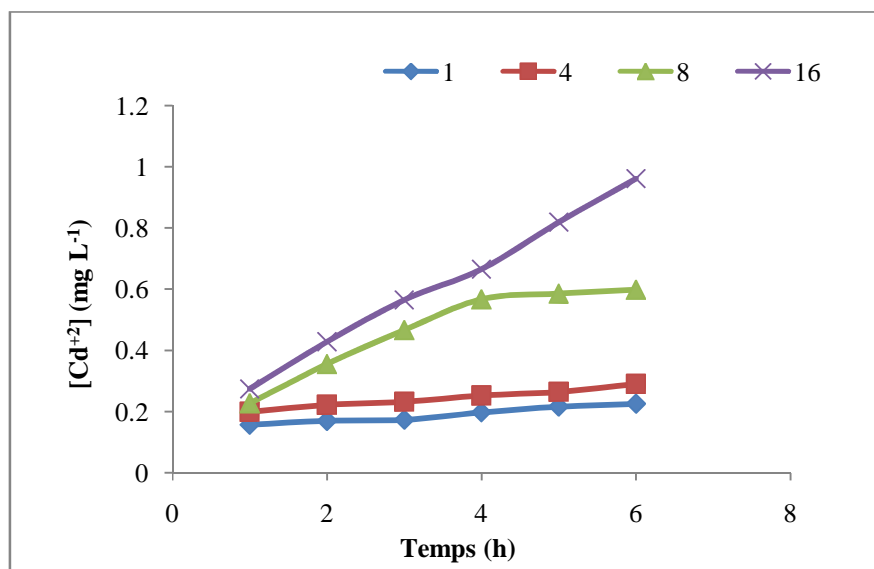
Le débit est un des paramètres les plus importants dont dépendent les performances d'un procédé. Pour bien voir son effet sur l'élimination du cadmium de l'acide phosphorique, nous avons réalisé une série d'expériences d'électrodialyse combinée à l'échange d'ions sur résine « Duolite C20 » à différents débits de circulation de la solution à traiter.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Cellule à quatre compartiments.
- Les membranes utilisées sont CMX et ADS, résine cationique (C20) équilibrée avec la solution étudiée.
- Dans le compartiment d'alimentation circule une solution d'acide phosphorique à 28% chargée en cadmium à une concentration égale à 20 mg L<sup>-1</sup>.
- Dans les compartiments cathode et anode et receveur circule une solution d'acide nitrique à 0,1M.
- La densité du courant appliquée est 10 mA cm<sup>-2</sup>.
- Les débits de circulation étudiés sont 1, 4, 8 et 16 mL min<sup>-1</sup>.
- Durée du procédé est de six heures.

L'analyse de la concentration du cadmium dans le compartiment receveur au cours du traitement à différents débits a permis de tracer les courbes présentées dans la figure VI.3.

Cette figure montre que plus le débit de circulation de la solution est élevé plus la quantité de cadmium transférée est grande. En général, avec un débit élevé, la couche de diffusion est plus petite et le renouvellement de la solution près de la membrane est plus rapide. Ainsi l'augmentation du débit favorise le transfert des ions cadmium, par voie de conséquence l'élimination du cadmium de la solution à traiter.



**Figure VI.3:** Variation de la concentration du cadmium en fonction du temps.

(Cellule à quatre compartiments, membranes CMX et ADS, résine équilibrée, densité de courant:  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , durée: 6h).

Les résultats de calcul du taux d'élimination sont présentés dans le tableau VI.3.

**Tableau VI.3:** Taux d'élimination du cadmium à différentes valeurs de débit de circulation.

(Cellule à quatre compartiments, membranes CMX et ADS, résine équilibrée, densité de courant:  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , durée: 6h).

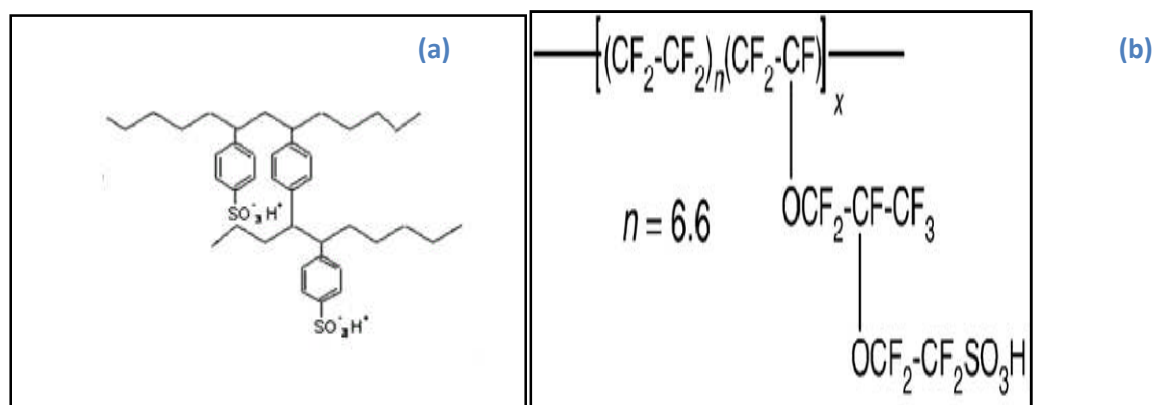
Débit( $\text{mL min}^{-1}$ )	1	4	8	16
$T^E$ (%)	46,70	70,70	71,05	75,47

Les performances du procédé en fonction du débit de circulation de la solution d'alimentation peuvent être analysées à partir des résultats du tableau VI.3. On constate que l'augmentation du débit de circulation entraîne une augmentation du taux d'élimination du

cadmium. On remarque que l'augmentation du débit de 1 à 4 mL min<sup>-1</sup> conduit à une augmentation très sensible du taux d'élimination (de 46,70 à 70,70%). Cependant le passage du débit de 4 à 16 mL min<sup>-1</sup> n'entraîne qu'une légère augmentation du taux d'élimination (de 70,70 à 75,47 %). Nous estimons que 4 mL min<sup>-1</sup> est un débit optimal.

#### VI.1.4. Influence de la nature de membrane

Dans le but d'étudier l'influence de la nature de membrane sur l'élimination du cadmium de l'acide phosphorique, nous avons réalisé deux expériences d'EP avec deux types de membranes échangeuses de cations (CMX, Nafion 117). Cette membrane présentant des structures différentes, la membrane CMX est une membrane de structure hydrocarbonée homogène, polystyrène sulfoné (figure VI.4.a), la membrane Nafion 117 est constituée d'un squelette de polytétrafluoroéthylène et de chaînes pendantes de perfluorovinyle éther, régulièrement espacées, terminées par un groupe ionique sulfonique (figure VI.4.b).



**Figure VI.4:** Structure des membranes. (a) membrane CMX. (b) membrane Nafion 117 (Nasef, 2009; Hannachi, 2009).

Les conditions opératoires des deux expériences d'EP sont les suivantes:

- Cellule à quatre compartiments.
- 20g de résine sèche équilibrée dans la solution étudiée.
- Dans le compartiment anode, cathode et receveur circule une solution d'acide nitrique à 0,1 M.
- Dans le compartiment d'alimentation circule une solution d'acide phosphorique à 28% contenant du cadmium à 20 mg L<sup>-1</sup>.
- La densité du courant appliquée est égale 10 mA cm<sup>-2</sup>.
- Le débit de circulation de la solution à traiter dans le compartiment central est égal à 4 mL min<sup>-1</sup>.

- La durée de traitement est de 6 heures.

Les résultats du taux d'élimination et du taux de concentration du cadmium de l'acide phosphorique sont présentés dans le tableau (VI.4).

**Tableau VI.4:** Taux d'élimination et de concentration du cadmium obtenu pour différentes membranes.

<i>Type de membrane</i>	<b>Nafion 117</b>	<b>CMX</b>
$T^E$ (%)	70,38	70,70
$T^C$ (%)	0,73	1,44

Le tableau VI.4 montre que les membranes CMX et Nafion 117 donnent des taux d'élimination du cadmium presque égaux. Cependant, le taux de concentration obtenu avec la membrane CMX est deux fois plus grand que celui obtenu avec la membrane Nafion 117. Ce résultat signifie que l'élimination du cadmium avec la membrane CMX s'accompagne d'un transfert du cadmium dans le compartiment receveur plus important que celui obtenu avec la membrane Nafion 117. Pour la suite de l'étude nous utiliserons la membrane CMX.

#### VI.1.5. Influence de la nature de la résine

Pour étudier l'influence de la nature de la résine sur l'efficacité du procédé, nous avons effectué deux expériences d'électropermutation avec deux types de résines échangeuses d'ions : Duolite C20 et l'Amberlite IR 120. Les manipulations sont effectuées dans les mêmes conditions opératoires :

- Solution à traiter: acide phosphorique à 28% contenant 20 mg L<sup>-1</sup> de cadmium
- Avant utilisation, les échantillons de résines échangeuses d'ions sont équilibrés dans la solution à étudier.
- Dans les deux compartiments d'électrodes circule une solution d'acide nitrique à 0,1M.
- Débit de circulation de la solution à traiter dans le compartiment central est de 4 mL min<sup>-1</sup>,
- Durée de traitement est de six heures.

Les résultats obtenus sont présentés par le tableau VI.5.

**Tableau VI.5:** Taux d'élimination du cadmium obtenu avec différentes résines.

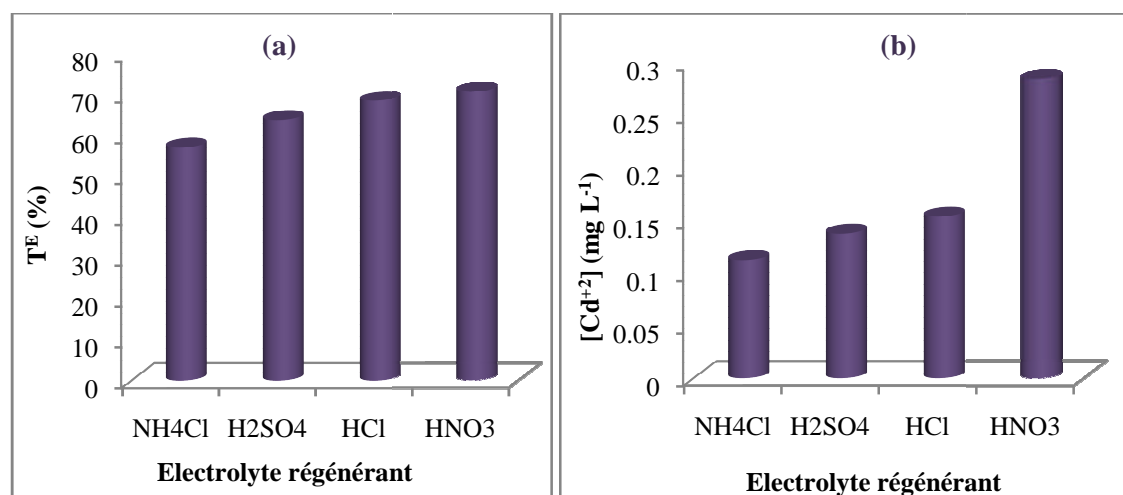
<i>Type de résine utilisée enElectroperméation</i>	<i>Duolite C20</i>	<i>AmberliteIR 120</i>
<i>Taux d'élimination <math>T^E</math> (%)</i>	70,70	67,29

Le meilleur taux d'élimination est obtenu avec la résine échangeuse de cation de type duoliteC20. Les capacités d'échange des deux résines Duolite C20 et AmberliteIR 120 sont pratiquement identiques et elles sont égales à 2,05 et 2,00 méqL<sup>-1</sup> respectivement (tableau IV.2). Cependant, ces deux résines se distinguent par les valeurs de granulométrie qui sont (0,3- 1,2 et 0,6 – 0,8 mm) respectivement. La différence obtenue entre les valeurs des taux d'élimination est probablement due à la différence de la granulométrie des deux résines. En général plus la taille des grains est petite plus la surface spécifique est grande. Un autre facteur qui pourrait être responsable de la différence des taux d'élimination et qui est le taux de réticulation dont nous ne disposons pas de données pour ces deux résines étudiées. En effet, selon la littérature la sélectivité relative des résines pour divers cations varie avec le pourcentage du DVB, la sélectivité relative des résines sulfonique vis-à-vis du cadmium augmente. La résine Duolite C20 a été choisie pour la réalisation de la suite de l'étude (De Dardel, 1998).

#### **VI.1.6. Influence de la nature de l'électrolyte régénérant**

Le but de cette étude est de voir comment l'électrolyte de régénération influe sur les performances de l'électroperméation d'une solution d'acide phosphorique chargée en cadmium. L'électrolyte de régénération circule dans le compartiment anodique voisin au compartiment central. Le rôle de cet électrolyte est de régénérer la résine échangeuse d'ions insérée dans le compartiment central. On se propose d'étudier quatre types d'électrolyte de régénération (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> et NH<sub>4</sub>Cl). Les résultats obtenus sont présentés sous forme d'histogramme (figure VI.5).





**Figure VI.5.** Taux d'élimination du cadmium(a) et concentration du cadmium dans le receveur(b) obtenus avec différents électrolytes de régénération. (Cellule à quatre compartiments, membranes CMX et ADS, résine équilibrée, Q: 4 mL min<sup>-1</sup>, durée: 6 heures).

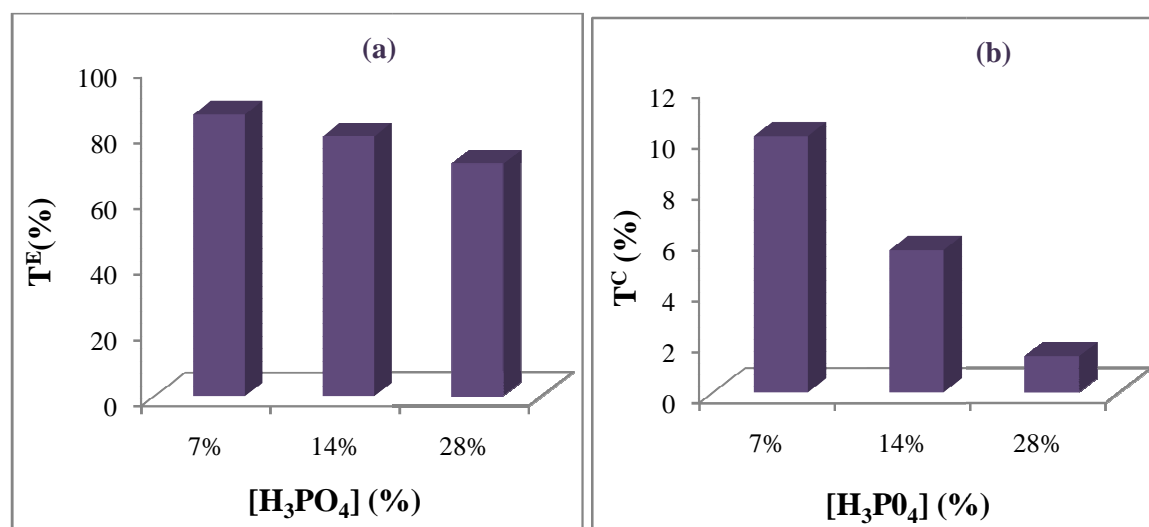
Les histogrammes présentés dans la figure VI.5 montrent clairement que l'électrolyte HNO<sub>3</sub> donne le meilleur taux d'élimination(a) ainsi que la concentration la plus élevée du cadmium dans le receveur (b). Ce résultat est similaire à celui obtenu par Smara et al, 2005. L'électrolyte HNO<sub>3</sub> est retenu comme électrolyte de régénération lors de l'application des conditions opératoires optimales.

#### VI.1.7. Influence de la concentration de l'acide phosphorique

Pour étudier l'influence de la concentration de l'acide phosphorique sur l'élimination du cadmium, nous avons réalisé une série d'expériences d'électroperméation sur des solutions d'acide phosphorique à différentes concentrations (7%, 14% et 28%) mais contenant du cadmium à la même concentration (20 mg L<sup>-1</sup>).

Les manipulations sont effectuées sous les conditions opératoires suivantes:

- Solution à traiter : acide phosphorique à concentration donnée (7% ou 14% ou 28%) contenant 20 mg L<sup>-1</sup> de cadmium
- Avant utilisation, les échantillons de résines échangeuses d'ions sont équilibrés dans la solution à étudier.
- Dans les deux compartiments d'électrodes circule une solution d'acide nitrique à 0,1M.
- Débit de circulation de la solution à traiter dans le compartiment central est de 4mL min<sup>-1</sup>,
- Durée de traitement est de six heures.



**Figure VI.6:** Taux d'élimination(a). Taux de concentration(b) du cadmium obtenus avec différentes concentrations d'acide phosphorique.

L'histogramme présenté dans la figure VI.6 montre clairement que le taux d'élimination du cadmium diminue avec l'augmentation de la concentration de l'acide phosphorique. Ce résultat peut s'expliquer par la compétition entre les protons et les ions cadmium, soit à se fixer sur la résine

soit à l'électrotransport à travers la membrane. La compétition des protons s'accroît avec leur concentration par conséquent avec la concentration de l'acide phosphorique. Comme la concentration de l'acide phosphorique produit par la voie humide est d'environ 28 %, le choix de l'option de diluer l'acide jusqu'à 7% afin d'obtenir un taux d'élimination du cadmium plus élevé dépendra du coût de l'opération de la reconcentration (par exemple, par évaporation) de l'acide de 7 à 28%.

#### VI.1.8. Influence de la concentration du cadmium

Pour étudier l'influence de la concentration initiale du cadmium dans la solution d'alimentation sur l'efficacité du procédé, nous avons testé trois concentrations, nous avons réalisé des expériences d'EP avec des concentrations en cadmium de 20, 75 et 100 mg L<sup>-1</sup>.

Avec les conditions opératoires suivantes :

- Une cellule à quatre compartiments.
- Trois échantillons de membranes échangeuses d'ions; deux cationiques de type CMX et une anioniques de type ADS, ont été équilibrés dans une solution de NaCl pendant 24 heures.
- Densité de courant appliquée est de 10 mA cm<sup>-2</sup>.

- La solution à traiter (acide phosphorique à 28%), contenant du cadmium à une concentration donnée, alimente le compartiment diluât avec un débit de  $4 \text{ mL min}^{-1}$  en circuit fermé.
- Une solution d'acide nitrique à 0,1M circule dans les compartiments électrode (anodique et cathodique) avec un débit de  $50 \text{ mL min}^{-1}$ .
- Dans le compartiment de concentration (côté cathodique) circule une autre solution d'acide nitrique à 0,1M avec un débit de  $50 \text{ mL min}^{-1}$ .
- Durée de traitement est de 6 heures.

Les résultats du taux d'élimination obtenus pour les concentrations étudiées sont présentés dans le tableau VI.6.

**Tableau VI.6 :** Evolution du taux d'élimination du cadmium et de la concentration du cadmium dans le receveur en fonction de la concentration initiale de cadmium dans l'acide phosphorique.

<i>Concentration initiale de cadmium (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)</i>	<b>20</b>	<b>75</b>	<b>100</b>
$T^E(\%)$	70,70	69,10	67,29
$[\text{Cd}^{+2}] (\text{mg L}^{-1})$	0,28	0,30	0,58

Les résultats obtenus (tableau VI.6) montrent que le taux d'élimination diminue lorsque la concentration initiale du cadmium dans l'acide phosphorique augmente. On remarque que la chute du taux d'élimination du cadmium n'est pas brutal et que lorsque même la concentration de cadmium augmente de cinq fois (de 20 à  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) le taux d'élimination reste important.

Les résultats obtenus montrent que le procédé d'électropermutation donne un bon rendement d'élimination du cadmium de l'acide phosphorique. Cependant, la concentration du cadmium dans le compartiment receveur est très faible. Afin de comprendre ce résultat nous avons étudié quelques paramètres qui peuvent influencer l'électroregénération de la résine tels que la concentration de l'acide régénérant et la concentration du cadmium dans la solution d'équilibre.

**VI.1.9. Influence de la concentration de l'acide régénérant sur le transfert des ions  $\text{Cd}^{2+}$** 

Sachant que le mécanisme d'électropermutation consiste en le déplacement des cations métalliques fixés sur la résine par les protons de l'acide régénérant provenant du compartiment anodique. Pour voir si l'augmentation de la concentration favorise le transfert du cadmium dans le compartiment receveur, différentes concentrations de l'acide régénérant ont été testées. Des expériences d'électropermutation avec les mêmes conditions de densité de courant et de débit de circulation mais à différentes concentrations de l'acide régénérant ont été réalisées:

- une cellule à quatre compartiments.
- Quatre solutions d'acide ont été étudiées : 0,1; 0,2; 1 et 2 M
- La résine échangeuse d'ions est équilibrée dans une solution d'acide phosphorique à 28% contenant du cadmium à  $20 \text{ mg L}^{-1}$ .
- Dans le compartiment central (diluât) circule une solution d'acide phosphorique à 28% contenant du cadmium à  $20 \text{ mg L}^{-1}$ .
- La densité de courant appliquée est de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ .
- Le débit de circulation de la solution à traiter est de  $1 \text{ mL min}^{-1}$ .
- La durée de traitement est de six heures.

L'analyse de la concentration des ions  $\text{Cd}^{2+}$  dans le compartiment receveur nous a permis de calculer les taux de concentration dans le receveur (tableau VI.7).

**Tableau VI.7:** Evolution du taux de concentration du cadmium en fonction de la concentration de l'acide de régénération.

<i>Concentration de l'acide régénérant (<math>\text{mol L}^{-1}</math>)</i>	<b>0,1</b>	<b>0,5</b>	<b>1</b>	<b>2</b>
$T^C(\%)$	1,12	3,27	4,35	5,65

Les résultats présentés dans le tableau VI.7 montrent que l'augmentation de la concentration de l'acide régénérant conduit à une augmentation de la concentration du cadmium dans le compartiment receveur. On remarque que lorsqu'on augmente la concentration de l'électrolyte régénérant de 0,1 à 2M le taux de concentration du cadmium

augmente presque de cinq fois. Mais la concentration du cadmium dans le compartiment receveur resterelativement faible (Arar, 2011).

#### **VI.1.10. Influence de la concentration du cadmium dans la solution d'équilibre**

Afin de favoriser le transfert du cadmium dans le compartiment receveur nous avons essayé de charger préalablement la résine par des cations de cadmium. Ainsi les ions de cadmium présents dans la solution à traiter seront moins fixés sur la résine et plus transférés dans le compartiment receveur. Quand la résine est fortement chargée en cations de cadmium, logiquement la quantité de cadmium déplacée par électrorégénération est grande, ce qui favorisera le transfert du cadmium dans le compartiment receveur. Pour ce but nous avons étudié l'influence de la concentration du cadmium dans la solution d'équilibre de la résine sur le transfert du cadmium. Les conditions opératoires appliquées sont les suivantes :

- Cellule à quatre compartiments.
- La solution à traiter circule dans le compartiment central en circuit fermé.
- Le compartiment central est rempli par une résine équilibrée par une solution d'acide phosphorique à 28% contenant du cadmium à 100 et 400 mg L<sup>-1</sup>.
- Dans le compartiment central circule une solution d'acide phosphorique à 28% contenant du cadmium à 100 mg L<sup>-1</sup>.
- Dans les compartiments électrodes (anode et cathode) circule une solution d'acide nitrique à 0,1 M avec un débit de 50 mL min<sup>-1</sup>.
- Dans le compartiment de receveur circule une solution d'acide nitrique 0,1M.
- Le débit de circulation de la solution à traiter est égal à 4 mL min<sup>-1</sup>.
- La densité de courant appliqué est de 10 mA cm<sup>-2</sup>.

Les résultats de mesure de la concentration du cadmium dans le compartiment central et dans le receveur après six heures d'électropermutation pour chaque solution sont présentés dans le tableau VI .8. Les quantités de cadmium fixé sur la résine avant et après traitement par électropermutation ont été déterminées (tableau VI.9). Les quantités de cadmium fixées sont déterminées par le déplacement du cadmium (fixé) en solution à l'aide d'une solution d'un électrolyte (NaCl) ensuite par son dosage par spectrométrie d'absorption atomique.

**Tableau VI.8:** Concentration du cadmium dans le compartiment receveur (C.R) et dans le compartiment central (C.C) après six heures de traitement.

<b><math>[Cd^{+2}]</math> dans La solution d'équilibre (<math>mg\ L^{-1}</math>)</b>	<b>100</b>	<b>400</b>
$[Cd^{2+}]$ dans le C.R ( $mg\ L^{-1}$ )	0,58	4,65
$[Cd^{2+}]$ dans le C.C ( $mg\ L^{-1}$ )	32,70	46,18

**Tableau VI.9 :** quantité de cadmium dans la résine avant et après électropermutation

<b><math>[Cd^{+2}]</math> dans La solution d'équilibre (<math>mg\ L^{-1}</math>)</b>	<b>100</b>	<b>400</b>
$n_{Cd^{2+}}$ ( $m\acute{e}q \cdot g^{-1}$ ) avant EP	0,03	0,12
$n_{Cd^{2+}}$ ( $m\acute{e}q \cdot g^{-1}$ ) après EP	0,05	0,15

Les résultats du tableau VI.8 montrent que lorsqu'on augmente la concentration d'équilibre de 100 à 400  $mg\ L^{-1}$  la concentration du cadmium dans le compartiment receveur augmente mais reste relativement faible compte tenu de la concentration initiale de la solution à traiter (100 $mg\ L^{-1}$ ). Les résultats présentés dans le tableau VI.9 montrent que les valeurs des quantités de cadmium fixées sur la résine après l'électrorégénération sont supérieures à celles fixées initialement avant l'électrorégénération. Ce résultat signifie que lors du passage de la solution à traiter dans le compartiment central, la résine contenue dans ce compartiment et soumise à un champ électrique, fixe davantage les ions cadmium contenus dans la solution. Ce résultat explique aussi pourquoi la quantité de cadmium transféré est faible.

Le fait d'obtenir une quantité transférée pour la solution d'équilibre 400  $mg\ L^{-1}$  plus grand par rapport à celle obtenue pour 100  $mg\ L^{-1}$ . S'interprète par l'augmentation du nombre de sites occupés qui conduit au transfert des ions cadmium. Sachant que la résine a une

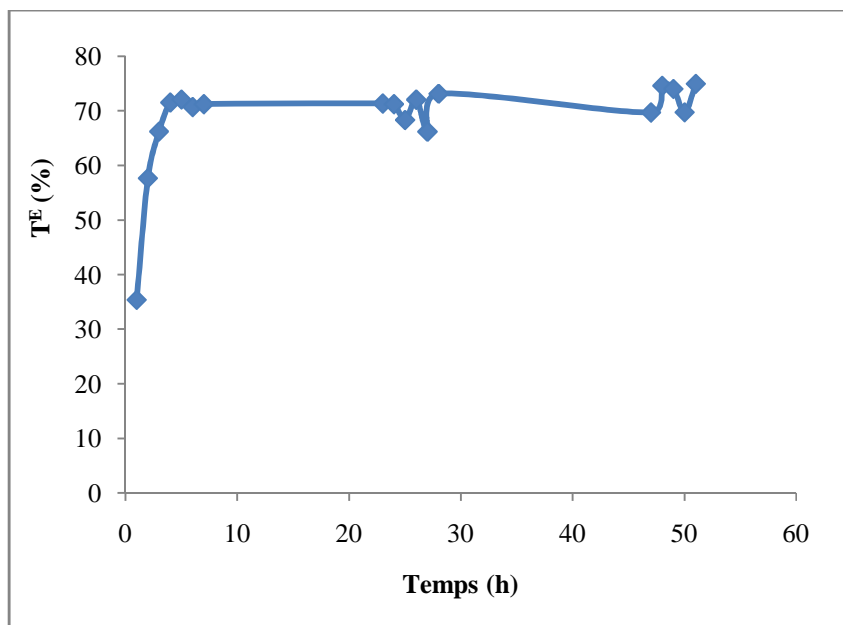
capacité d'échange égale à  $2.05\text{m}\text{eqL}^{-1}$  et que la quantité de résine introduite dans le compartiment central est égale à 20 g ce qui correspond à la fixation d'une quantité de cadmium de 2250,24 mg environ. Pour réaliser la saturation de la résine c'est-à-dire la fixation de cette quantité de 2250,24 mg de Cd à partir d'une solution de 20 ou 100  $\text{mg L}^{-1}$  il faut un très grand volume de solution, par exemple pour une solution à la concentration 20  $\text{mg L}^{-1}$  il faut plus de 112,51 litres. Pratiquement, il est difficile pour nous de préparer cette quantité et la traiter pendant une très longue durée. Sachant que le débit de traitement est  $4\text{mL min}^{-1}$ , il faut environ 20 jours pour traiter les 112,51 L de solution.

#### **VI.1.11. Influence de la durée d'électropermutation en circuit fermé sur le rendement d'élimination du cadmium**

Dans cette partie nous étudierons l'influence de la durée de traitement d'électropermutation sur l'élimination du cadmium de la solution à traiter et son transfert dans le compartiment receveur. Le prolongement de la durée de traitement pourrait conduire à plus de fixation de cadmium sur la résine après quoi la possibilité du cadmium d'être transféré est grande. Pour ce but nous avons réalisé une expérience d'électropermutation d'une durée de 50 heures.

Les conditions opératoires de cette expérience sont les suivantes :

- Une cellule à quatre compartiments.
- Dans les compartiments électrodes (anodique et cathodique) circule une solution d'acide nitrique à 0,1M.
- La solution à traiter est une solution d'acide phosphorique à 28% contenant du cadmium  $20\text{ mg L}^{-1}$ .
- Dans le compartiment receveur circule une solution d'acide nitrique à 0,1M.
- La solution à traiter circule dans la cellule en circuit fermé.
- La densité de courant appliquée est  $10\text{ mA cm}^{-2}$ .
- Le débit de la solution à traiter est  $4\text{ mL min}^{-1}$ .
- La durée de traitement est de 50 heures.

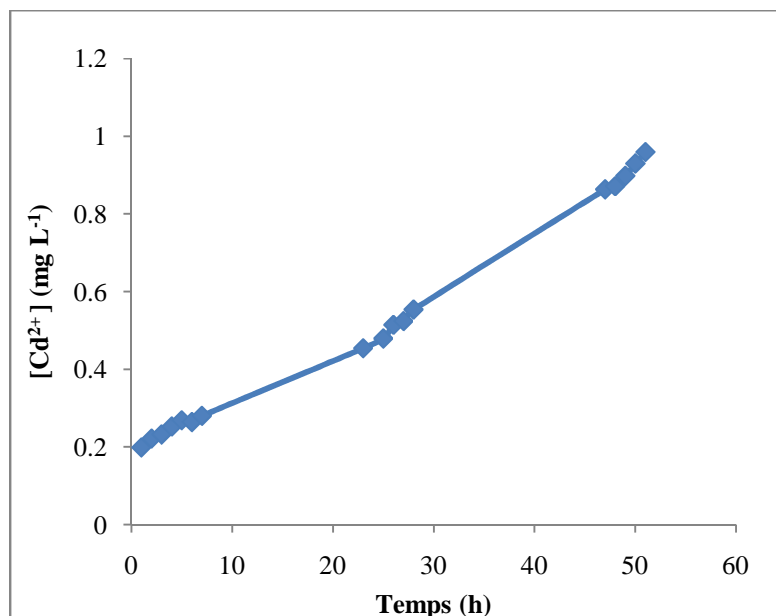


**Figure VI.7:** Evolution du taux d'élimination du cadmium de l'acide phosphorique avec le temps.

La figure VI.7 illustre l'évolution du taux d'élimination du cadmium avec le temps. Il apparaît clairement dans l'évolution de cette courbe deux étapes distinctes:

- La première étape, environ 5 heures de temps, correspond à une période transitoire dans laquelle le phénomène de fixation des ions  $\text{Cd}^{2+}$  sur la résine échangeuse d'ions est prépondérant sur le transfert des ions  $\text{Cd}^{2+}$  sous champ électrique dans le compartiment transfert. Au début, le taux d'élimination du cadmium est faible et au fur et à mesure il augmente parce que les quantités fixées et transférées sont variables. Il faut signaler aussi qu'au début de l'expérience et avant d'appliquer le champ électrique la solution à traiter est propulsée à l'aide d'une pompe jusqu'à la sortie du compartiment central, par conséquent une partie de solution n'est pas traitée ou mal traitée.
- La seconde étape, entre 5 et 48 heures, correspond à une période quasi stationnaire dans laquelle la quantité globale, de cadmium fixé sur la résine et de cadmium transféré dans le compartiment receveur, demeure relativement constante.





**Figure VI.8:** Evolution de la concentration du cadmium dans le receveur avec le temps.

La figure VI.8 montre que la concentration du cadmium dans le compartiment receveur augmente avec l'augmentation de la durée de traitement par électropermutation. On constate qu'après 23 heures de traitement la pente d'augmentation de la concentration augmente ceci est probablement dû à l'importance de fixation du cadmium qui favorise son transfert dans le compartiment receveur.

## **VI.2. Electropermutation en circuit ouvert d'une solution d'acide phosphorique contenant du cadmium.**

Dans cette partie, nous avons étudié la possibilité d'épurer une solution d'acide phosphorique contenant des ions  $\text{Cd}^{2+}$  par électropermutation en mode de circuit ouvert. Dans ce mode la solution à traiter effectue un seul passage dans le compartiment central. Nous avons étudié l'influence de la densité de courant et du débit sur l'efficacité d'épuration.

### **VI.2.1. Influence de la densité de courant**

Dans le but d'examiner l'influence de la densité de courant sur l'élimination du cadmium de l'acide phosphorique par électropermutation en circuit ouvert nous avons réalisé une série d'expériences d'électropermutation à différentes densités de courant. La concentration du cadmium est analysée à la sortie du compartiment central et dans le receveur. Les conditions opératoires appliquées sont les suivantes :

- La résine échangeuse de cation Duolite C20 (20g à l'état sec) est équilibrée avec la solution à étudier.
- Dans les compartiments anode, cathode et receveur circule une solution d'acide nitrique à 0,1M.
- Dans le compartiment central circule une solution d'acide phosphorique à 28% contenant du cadmium à 20 mg L<sup>-1</sup>.
- Le débit de circulation de la solution à traiter est égal à 1mL min<sup>-1</sup>.
- La durée de traitement est de six heures.

Les résultats de l'évolution du taux d'élimination du cadmium en fonction de la densité de courant appliquée lors de l'électropermutation en circuit ouvert sont regroupés dans le tableau VI.10.

**Tableau VI.10:** Taux d'élimination du cadmium en fonction de la densité de courant.

<i>Densité de courant (mA cm<sup>-2</sup>)</i>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>25</b>
<i>Taux d'élimination T<sup>E</sup>(%)</i>	69,78	72,95	74,24	76,24

Les résultats présentés dans le tableau VI.10 montrent une augmentation du taux d'élimination avec l'augmentation de la densité de courant. On constate que déjà qu'à la densité de courant 5 mA cm<sup>-2</sup> le taux d'élimination est assez élevé et que la variation de la densité de 5 à 25 n'entraîne pas une variation très importante du taux d'élimination. Afin qu'on puisse comparer les résultats des deux modes de fonctionnement étudiés on utilisera pour la suite de l'étude la densité 10 mA cm<sup>-2</sup>. De plus l'augmentation de la densité de 10 à 25 mA cm<sup>-2</sup> n'entraîne qu'une faible augmentation du taux d'élimination.

**Tableau VI.11:** Evolution de la concentration du cadmium dans le receveur avec la densité de courant appliquée.

<i>Densité de courant (mA cm<sup>-2</sup>)</i>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>25</b>
<i>Concentration de Cd<sup>2+</sup> (mg L<sup>-1</sup>)</i>	0,95	1,19	1,72	2,82

Le tableau VI.11 montre que le transfert des ions cadmium est favorisé par l'augmentation de la densité de courant. Mais la quantité demeure faible à cause de la fixation du cadmium sur la résine que la solution à traiter traverse. Ce résultat est semblable à celui observé en mode de circuit fermé.

### VI.2.2. Influence du débit de circulation

Pour bien voir l'influence du débit de circulation de la solution à traiter sur l'élimination du cadmium d'une solution d'acide phosphorique, nous avons réalisé une étude d'électropermutation sur résine cationique Duolite C20 à différents débits de circulation de cette solution. Les conditions opératoires appliquées sont les suivantes :

- Le compartiment central est rempli par une résine échangeuse de cations (20g de résine à l'état sec).
- La résine est équilibrée avec la solution à traiter.
- Les compartiments anode, cathode et receveur sont alimentés par une solution d'acide nitrique à 0,1M.
- Solution à traiter d'acide phosphorique à 28% contenant du cadmium à la concentration 20 mg L<sup>-1</sup>.
- Débits de la solution traversant le compartiment central sont : 1,4, 8 et 16 mL min<sup>-1</sup>
- Densité du courant appliquée est de 10 mA cm<sup>-2</sup>;
- Durée de traitement est de 6 heures.

Les résultats de l'influence du débit de circulation de la solution à traiter sur l'élimination du cadmium sont présentés dans le tableau VI.12. On constate que l'augmentation du débit de circulation de la solution à traiter entraîne une diminution du taux d'élimination. Cette diminution avec le débit s'explique par la forte convection du fluide (entraînement fort des ions cadmium par le fluide vers la sortie), par conséquent un séjour

plus court dans le compartiment central qui réduit la possibilité de transfert à travers la membrane. Il faut dire que pour l'intervalle de débit étudié, correspondant à des débits relativement faibles, la diminution du taux d'élimination est faible.

**Tableau VI.12:** Variation du taux d'élimination du cadmium avec le débit de circulation de la solution à traiter.

<b>Débit</b> <b>(mL min<sup>-1</sup>)</b>	<b>1</b>	<b>4</b>	<b>8</b>	<b>16</b>
<b>Taux</b> <b>d'élimination</b> <b>(T<sup>E</sup>%)</b>	72,95	70,07	69,87	49,35

**Tableau VI.13 :** Variation de la concentration du cadmium dans le receveur avec le débit de circulation de la solution à traiter.

<b>Débit</b> <b>(mL min<sup>-1</sup>)</b>	<b>1</b>	<b>4</b>	<b>8</b>	<b>16</b>
<b>[Cd<sup>2+</sup>]</b> <b>(mg L<sup>-1</sup>)</b>	1,19	1,36	1,58	1,64

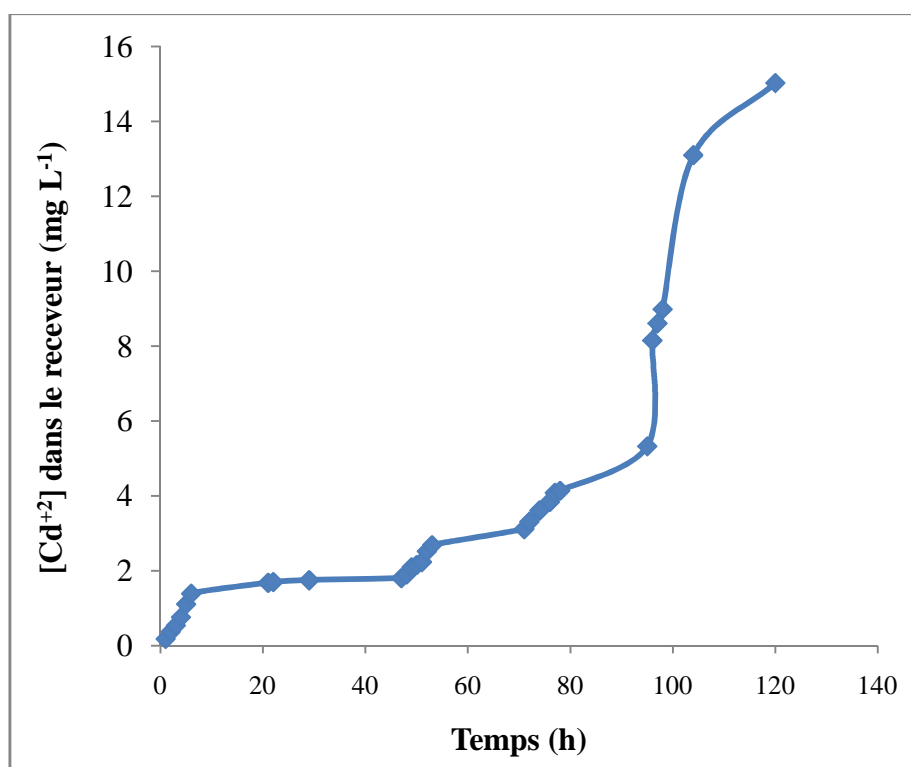
Les résultats des tableaux VI.12 montrent clairement une diminution du taux d'élimination du cadmium avec l'augmentation du débit de circulation de la solution à traiter. Cette diminution est plus sensible quand on passe de 8 à 16 mL mn<sup>-1</sup>. Par contre l'augmentation du débit entraîne une augmentation de la concentration du cadmium dans le receveur (tableau VI.13). Comme dans le cas de l'électropermutation en mode de circuit fermé, le transfert du cadmium dans le compartiment receveur n'est pas important, ceci est dû probablement à la fixation des ions cadmium sur la résine (ArarÖ., 2011).

### VI.2.3. Influence de la durée d'électropermutation en circuit ouvert sur le transfert du cadmium

Comme dans l'étude d'électropermutation en circuit fermé, nous étudierons pour l'électropermutation en circuit ouvert l'influence de la durée de traitement sur le taux d'élimination. Pour ce but nous avons réalisé une expérience d'électropermutation d'une solution d'acide phosphorique à 28% contenant du cadmium à la concentration 75 mg L<sup>-1</sup>. La

solution à traiter circule en circuit ouvert c'est-à-dire la solution effectue un seul passage dans le compartiment central avec un débit de  $4 \text{ mL min}^{-1}$ . La densité de courant appliquée est de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Les résultats expérimentaux obtenus sont illustrés par la figure VI.9 qui montre une augmentation de la concentration du cadmium dans le compartiment receveur avec le temps. En effet, le transfert devient appréciable après une durée de traitement égale à 50 heures. Au-delà d'une durée de traitement de 95 heures le transfert des ions cadmium augmente sensiblement avec le temps. La concentration du cadmium dans le compartiment receveur atteint la valeur de  $15 \text{ mg L}^{-1}$  après une durée de traitement égale à 120 heures. Ce résultat montre que le traitement pendant des durées plus longues pourrait conduire à la reconcentration importante du cadmium dans le compartiment receveur. Le taux d'élimination mesuré après une durée de traitement de 120 heures est égal à 66,47.



**Figure VI.9:** Variation de la concentration du cadmium dans le compartiment receveur avec le temps.

### **VI.3.Epuration par électropermutation d'une solution d'acide phosphorique contenant plusieurs cations métalliques.**

Comme décrit dans la littérature (Bendada, 2005 ;Boussen, 2007), la solution issue d'une attaque de la roche de phosphate par l'acide sulfurique, contient plusieurs cations métalliques (tels que  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ...) par conséquent l'élimination du cadmium pourrait être gênée par la présence de ces cations. L'étude de l'électropermutation d'une solution d'acide phosphorique contenant plusieurs cations métalliques a été réalisée sur une solution synthétique dont la composition est identique à celle d'un acide phosphorique fourni par le laboratoire de Ferphos à Djebel Onk, Tebessa. La composition de la solution étudiée est donnée dans le tableau VI.14.

**Tableau VI.14** : Composition de la solution d'acide phosphorique étudiée.

<b>Élément</b>	<b>Concentration (mg L<sup>-1</sup>)</b>
Cr	100,0
Mg	1856,0
Fe	920,0
Cu	16,5
Zn	53,7
Cd	20,0

Le traitement de la solution synthétique d'acide contenant plusieurs cations métalliques a été réalisé en circuit ouvert et en circuit fermé.

#### **VI.3.1.Electropermutation en circuit ouvert d'une solution d'acide phosphorique contenant un mélange de cations.**

La solution d'acide phosphorique à 28 % traitée par électropermutation en circuit ouvert contient les métaux Cr, Mg, Fe, Cu, Zn et Cd aux concentrations indiquées dans le tableau VI.14.

Les conditions opératoires appliquées sont les suivantes :

- Une cellule à quatre compartiments.
- Dans les compartiments électrodes (anodique et cathodique) circule une solution d'acide nitrique à 0,1M.
- La solution à traiter est une solution d'acide phosphorique à 28% contenant les métaux indiqués dans le tableau VI.14.
- Dans le compartiment receveur circule une solution d'acide nitrique à 0,1M.
- La solution à traiter circule dans la cellule en circuit ouvert.
- La densité de courant appliquée est  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ .
- Le débit de la solution à traité est  $1 \text{ mL min}^{-1}$ .
- La durée de traitement est de 6 heures.

Les résultats obtenus exprimés en taux d'élimination sont regroupés dans le tableau VI.15.

**Tableau VI.15:** Taux d'épuration de l'acide phosphorique par électropermutation en circuit ouvert

<i>Cations</i>	<b>Cr<sup>3+</sup></b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<b>Mg<sup>2+</sup></b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>Fe<sup>3+</sup></b>
<i>T<sup>E</sup>(%)</i>	37,43	24,77	31,78	37,53	-	54,81

Le taux d'élimination le plus élevé a été observé pour les ions Fe<sup>3+</sup>. On remarque que l'élimination du cadmium est effectuée par la présence des autres cations métalliques. La compétition des autres métaux avec le cadmium a conduit à une diminution du taux d'élimination du cadmium de 70 à 31,7 %. Les résultats dans cette étude montrent qu'en outre du cadmium les autres métaux sont éliminés de l'acide phosphorique avec un taux d'élimination variant de 25% à 55%. La réduction de la teneur du magnésium et du fer est très souhaitée parce que leur présence dans l'acide phosphorique augmente sa viscosité.

### VI.3.2.Électropermutation en circuit fermé d'une solution d'acide phosphorique

Dans cette partie, nous avons étudié la possibilité d'épurer une solution d'acide phosphorique contenant des cations métalliques ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) et ayant une composition identique à celle de l'acide phosphorique produit par le laboratoire de Ferphos à Djebel Onk, Tebessa. Le traitement de la solution par électropermutation est effectué en mode de circuit fermé. Dans le tableau (VI.16) on présente les résultats des taux d'épuration après six heures de traitement. Les conditions opératoires appliquées sont les suivantes :

- Une cellule à quatre compartiments.
- Dans les compartiments électrodes (anodique et cathodique) circule une solution d'acide nitrique à 0,1M.
- La solution à traiter est une solution d'acide phosphorique à 28% contenant les métaux indiqués dans le tableau VI.14.
- Dans le compartiment receveur circule une solution d'acide nitrique à 0,1M.
- La solution à traiter circule dans la cellule en circuit fermé.
- La densité de courant appliquée est  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ .
- Le débit de la solution à traité est de  $4 \text{ mL min}^{-1}$ .
- La durée de traitement est de 6 heures.

**Tableau VI.16:** Taux d'épuration de l'acide phosphorique par électropermutation en circuit fermé.

<i>Cations</i>	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$
$T^E(\%)$	33,80	16,81	22,78	23,10	29,01	50,37

L'analyse des valeurs portées dans le tableau VI.16 montre que le taux d'élimination du cadmium, obtenu dans le cas de traitement d'un mélange de cations métalliques, n'est pas très élevé. Il est inférieur au taux d'épuration obtenu dans le cas d'électropermutation de l'acide phosphorique contenant seulement du cadmium. Ce résultat s'explique par la compétition des autres cations métalliques avec les cations du cadmium à la fixation sur la résine et au transfert à travers la membrane échangeuse de cations. Les performances du procédé en circuit ouvert sont meilleures que celles du procédé en circuit fermé.



Le tableau VI.16 montre que parmi les cations métalliques présents dans l'acide phosphorique les cations  $\text{Fe}^{+3}$  et  $\text{Mg}^{+2}$  sont majoritaires 920 et 1856  $\text{mg L}^{-1}$  respectivement. Nous pensons que ce sont ces concentrations élevées qui influencent l'élimination du cadmium. Afin de vérifier notre hypothèse, nous avons diminué la concentration des cations de fer de 920 à 50  $\text{mg L}^{-1}$ . Donc la solution à traiter a la même composition que celle présentée au tableau VI.14 excepté le fer à 50  $\text{mg L}^{-1}$ . Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau VI.17.

**Tableau VI.17:** Taux d'élimination des cations métalliques

<i>Cations</i>	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$
$T^E(\%)$	34,25	27,74	26,34	32,24	34,53	28,42

Les résultats du tableau (VI.17) montrent une augmentation des taux d'élimination des différents cations métalliques avec la diminution de la concentration du fer dans la solution à traiter. La diminution de la concentration du fer a entraîné une augmentation du taux d'élimination de 22,78 à 26,34%.

Dans une seconde expérience nous avons diminué la concentration du magnésium de 1856 à 50  $\text{mg L}^{-1}$ . Donc la solution à traiter a la même composition que celle présentée au tableau VI.14 excepté le magnésium à 50  $\text{mg L}^{-1}$ . Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau VI.18.

**Tableau VI.18 :** Taux d'élimination des cations métalliques.

<i>Cations</i>	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$
$T^E(\%)$	34,93	32,91	49,57	29,41	44,37	57,27

Le tableau VI.18 montre une augmentation des taux d'épuration des différents cations métalliques par rapport à ceux présentés dans le tableau VI.16. La diminution de la concentration du magnésium de 1856 à 50 a permis d'augmenter le taux d'élimination du

cadmium de 22,78 à 49,57 %. Ce résultat indique que l'élimination du cadmium est plus fortement influencée par le magnésium que par le fer. Cela signifie qu'en plus de l'influence de la concentration la nature des ions a également un effet sur l'élimination du cadmium. Sur la base des résultats du taux d'élimination obtenus suite aux variations des concentrations du fer et du magnésium appliquées, on peut dire que l'effet de la nature des ions gênants sur l'élimination du cadmium est plus fort que celui de la concentration.

Dans une troisième expérience nous avons diminué la concentration du magnésium de 1856 à 50 mg L<sup>-1</sup> et la concentration du fer de 920 à 50 mg L<sup>-1</sup>. Les taux d'élimination des cations métalliques après six heures d'électropermutation en circuit fermé sont présentés dans le tableau VI.19.

**Tableau VI.19** : Taux d'élimination des cations métalliques.

<i>Cations</i>	<b>Cr<sup>3+</sup></b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<b>Mg<sup>2+</sup></b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>Fe<sup>3+</sup></b>
<i>T<sup>E</sup>(%)</i>	36,21	41,46	53,78	39,59	57,44	47,07

La diminution de la concentration des cations Fe<sup>3+</sup> et Mg<sup>2+</sup> conduit à une augmentation importante du taux d'élimination des différents cations. Le taux d'élimination du cadmium égal à 53,78 % est plus élevé que ceux obtenus avec les diminutions individuelles de Fe<sup>3+</sup> ou de Mg<sup>2+</sup>. On conclue que les concentrations élevées de fer (III) et Mg (II) dans l'acide phosphorique industriel influe sur l'élimination du cadmium par électropermutation.

## Conclusion

L'étude de l'influence de quelques paramètres sur l'élimination du cadmium par électropermutation en circuit fermé a montré que l'électropermutation sur résine est nettement plus efficace que l'électrodialyse. Dans l'intervalle de densité de courant 1-20 mA cm<sup>-2</sup> le taux d'élimination augmente avec la densité de courant. On a constaté également que l'augmentation du débit favorise l'élimination du cadmium.

Les résultats ont montré aussi que le taux d'élimination dépend de la nature de la résine et de l'électrolyte de régénération. L'efficacité d'élimination du cadmium est faiblement influencée par la concentration initiale du cadmium. Dans l'étude de l'influence de la concentration d'équilibre on a montré que sous l'effet du champ électrique la résine fixe

d'avantage du cadmium, ce qui explique le faible transfert du cadmium dans le compartiment receveur.

Le taux d'élimination obtenu avec l'électropermutation en circuit ouvert est plus élevé que celui obtenu en circuit fermé.

Les résultats de l'étude d'électropermutation d'une solution d'acide phosphorique contenant un mélange de métaux ont montré l'efficacité d'élimination du cadmium est fortement influencé par la présence des autres cations métalliques. Cette influence est accentuée par l'augmentation de la concentration et la nature du cation métallique gênant. Par exemple, la présence du Mg dans la solution est plus gênante pour l'élimination du cadmium que celle du fer.

---

## CONCLUSION GENERALE

---

L'objectif de ce travail de recherche est de mettre au point une méthode capable d'extraire efficacement le cadmium de l'acide phosphorique. L'électrodialyse a été testée pour réduire la teneur du cadmium dans l'acide phosphorique. Afin d'optimiser les conditions d'épuration de l'acide phosphorique nous avons étudié l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur l'élimination du cadmium par électrodialyse. Les résultats obtenus en mode de fonctionnement en circuit fermé peuvent être résumés comme suit :

- L'augmentation de la densité de courant dans l'intervalle  $5 - 20 \text{ mA cm}^2$  favorise l'élimination du cadmium.
- La diminution de l'épaisseur du compartiment central conduit à l'augmentation du taux d'élimination du cadmium.
- L'efficacité du procédé diminue lorsque la concentration initiale de la solution à traiter augmente.
- L'augmentation du débit de  $2 \text{ à } 16 \text{ mL min}^{-1}$  a permis d'améliorer le taux d'élimination de 6,30 à 31,41 %.
- L'accumulation du cadmium dans le compartiment receveur pourrait conduire à la diminution des performances du procédé.
- La présence des autres cations métalliques diminue également l'efficacité du procédé.

L'application de la deuxième méthode apparentée à l'électrodialyse, appelée l'électropermutation, au traitement de l'acide phosphorique a permis d'améliorer le taux d'épuration de l'acide phosphorique.

L'optimisation de la densité de courant et du débit de circulation de la solution à traiter a permis d'éliminer le cadmium de l'acide phosphorique avec un taux d'épuration de 75,47%. La nature de la membrane et de la résine permettant le transfert du cadmium a également un effet sur l'efficacité du traitement. En effet la membrane CMX et la résine Duolite C20 donnent le meilleur taux d'élimination. L'étude de l'influence de la nature de l'électrolyte a fait ressortir que parmi les électrolytes étudiés  $\text{HNO}_3$  est le plus efficace.

On a également bien montré que le taux d'élimination du cadmium diminue avec l'augmentation de la concentration de l'acide phosphorique. On a expliqué ce résultat par la compétition entre les protons et les ions cadmium soit à se fixer sur la résine soit à

l'électrotransport à travers la membrane. L'étude de l'influence de la concentration du cadmium a montré que l'efficacité du traitement diminue légèrement avec l'augmentation de la concentration du cadmium. On a montré que le faible transfert de cadmium est dû à la fixation des ions cadmium par la résine. L'étude de l'élimination du cadmium pendant de longue durée en circuit ouvert a montré qu'il existe tout d'abord une première étape transitoire où la fixation des ions cadmium est prépondérante sur leur transfert et seconde étape quasi stationnaire.

L'étude du traitement d'une solution multicationique a montré que l'élimination du cadmium est affectée par la présence des autres cations métalliques. La compétition des autres métaux avec le cadmium a conduit à une diminution du taux d'élimination du cadmium de 70 à 31,7 %. Les performances du procédé en circuit ouvert sont meilleures que celles du procédé en circuit fermé.

Comme perspective il serait intéressant :

- ✚ De traiter en circuit ouvert pendant de très longue durée, ce qui pourrait conduire à la saturation de la résine et un transfert appréciable de cadmium dans le compartiment receveur.
- ✚ De traiter une solution réelle industrielle de l'acide phosphorique.
- ✚ D'appliquer le procédé d'électropermutation optimisé à l'échelle pré-industrielle.

---

---

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

---

---

Abdalbake M., Shino O., (2004)

Removing the Cd(II), As(III), and sulfate ions from wet process phosphoric acid. Periodicpolytechnica. Ser. Chem. Eng, Vol.48, pp. 63-71.

Abdelaal E. A., Ibrahim I.A., Mahmoud M.H.H., El barbary T.A., Ismail.a.k., (1999)

Iron removal from wet- process phosphoric acid by sludge precipitation. Miner Metals, Vol. 16 (3).

Almela A., Elizalde M.P., Gomez J.M.,(1998)

Cadmium (II) extraction from phosphoric media by bis (2, 4, 4-trimethylpentyl) thiophosphinic acid (Cyanex302). Fluid Phase Equilibria, Vol.145, pp. 301-310.

Annassia E., EL kacemi K., Kossir K., Cote G., (2002)

Study of the removal of Cd(II) from phosphoric acid solutions by precipitation of CdS with Na<sub>2</sub>S. Hydrometallurgy, Vol. 64, pp. 101–109.

Anjushris K., Thang H., Jamiea H., (2009)

Simulation and Optimal Design of Electrodeionization Process: Separation of Multicomponent Electrolyte Solution. Ind. Eng. Chem. Res, Vol. 48, pp. 9268–9277.

Arar Ö., Yüksel Ü., Kabay N., Yüksel M., (2011)

Removal of Cu<sup>2+</sup> ions by a micro-flow electrodeionization (EDI) system. Desalination, Vol. 277, pp. 296–300.

Bendada A., (2005)

Etude expérimentale et modélisation de l'élimination des cations métalliques de l'acide phosphorique issu du procédé humide. application aux cas de l'aluminium, le fer et le cuivre. Thèse de doctorat, Université de Montouri, Constantine.

Bendjaballah M., (1997)

Amélioration de l'attaque sulfurique sur le minerai phosphaté de Djebel-Onk (Tebessa) et purification de l'acide phosphorique de Asmidal. Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar Annaba.

Benrdjem Z., Delimi R., Khelelfa A., (2012)

Phosphate ore washing by Na<sub>2</sub>EDTA for cadmium removal: Optimization of operating conditions. Polish Journal of Chemical Technology, Vol. 14, pp. 15-20.

Bertheleme S., ( 2008)

Acide phosphorique. Guide d'intervention chimique.

Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P., (2008)

Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs structure. Advances in Colloid and Interface Science, Vol.139, pp.3–28.



Brun J P., (1989)

Procédés de séparation par membranes. Ed Masson, Paris.

Bessiere J., Bruant M., Jdid E.A., Blaz P., (1986)

Flottation ionique du cadmium et de l'arsenic par un dithiophosphate dans les solutions concentrées en acide phosphorique. *Minéral Processing*, Vol.16, pp. 63-74.

Boussien R., (2007)

Valorisation de l'acide phosphorique par précipitation du cadmium et pertraction de l'uranium. Thèse de Doctorat d'Etat, Université Mohammed V – AGDAL, Rabat.

Boulehdid H., (2007)

Elaboration et caractérisation d'une membrane cationique monosélective par modification chimique d'un film ETFE. Thèse de Doctorat, Université libre de bruxelles.

Commission européenne, (2005)

Directive n°2005/87/CE de la commission du 5 décembre 2005, modifiant l'annexe I de la directive n° 2002/32/CE. *Journal officiel de l'Union Européenne*, pp. L318/19-L318/24.

Daifullah A.A.M., Awwad N.S., EL-reefy S.A., (2004)

Purification of wet phosphoric acid from ferric ions using modified rice husk. *Chemical Engineering and Processing*, Vol.43, pp.193–201.

Delimi R., (1995)

Colmatage d'une membrane échangeuse d'anions par des ions organiques aromatiques. Etude des propriétés à l'équilibre et sous courant électrique. Thèse de doctorat, Université de MontpellierII.

Dejean E., (1997)

Electrodesionisation sur textiles échangeurs d'ions. Thèse de doctorat, Université de MontpellierII.

De Dardel F.,(1998)

Échange d'ions - Principes de base, *Techniques de l'Ingénieur*, J 2783.

Diallo H., Rabiller-Baudry M.,Khaless K., Chaufer B., (2013)

On the electrostatic interactions in the transfer mechanisms of iron during nanofiltration in high concentrated phosphoric acid. *Journal of Membrane Science*, Vol. 427, pp. 37– 47.

Donnan F. G, (1911)

The theory of membrane equilibrium in presence of a mono-dialyzable electrolyte. *Z. Electrochem*, Vol. 17, pp. 572.

Dumon R., (1980)

Le phosphore et les composés phosphatés. Edition Masson, Paris.

Ezzahar S.,(1996)

Electro-extraction des cations en solution diluée par l'association de membranes et textiles échangeurs d'ions. Thèse de doctorat, Université Montpellier II.

Ezzahar S., Cherif A.T, Sandeaux S., Sandeaux R., Gavach C., (1996)

Continuous electropemutation with ion-exchange textiles. Desalination, Vol. 104, pp. 227-233.

EL-bayaa A.A., Badawy N.A., Gamal A.M., Zidan i.H., Mowafy A.R., (2011)

Purification of wet process phosphoric acid by decreasing iron and uranium using white silica sand. Journal of Hazardous Materials, VoL .190, pp. 324–329.

Elleuch M.B.C., Ben amor M., Pourcelly G., (2006)

Phosphoric acid purification by a membrane process: Electrodeionization on ion-exchange textiles. Separation and Purification Technology, Vol.51, pp.285–290.

El-Khaiary M.I., (1997)

Extraction of Fe(III) from phosphoric acid by HDDNSA. Chem. Eng. Tech, Vol. 20, pp.338-341.

El-Khaiary M.I., (1997)

Extraction of AL (III) from phosphoric acid by HDDNSA. Separation and Purification Technology, Vol.12, pp.13–16.

Frenzel I., Holdik H., Stamatialis D.F., Pourcelly G., Wessling M., (2005)

Chromic acid recovery by electro-electrodialysisII. Pilot scale process. development and optimization Separation and Purification Technology, Vol. 47, pp. 27–35.

Gallego T., Perez E.S., Ortiz., (1997)

Separation of cadmium from phosphoric acid containing  $\text{Cu}^{+2}$  and  $\text{Cd}^{+2}$  using surfactant liquid membranes. Symp.Liq-liq Phase Flow and Transport Phenomena, Vol.1, pp.3-7.

Gervy R., (1970)

Les phosphates et l'agriculture. Edition Dunod, Paris.

Gonzalez M.P., Navarro R., Saucedo I., Avila m., Revilla J.,Bouchard CH., (2002)

Purification of phosphoric acid solutions by reverse osmosis and nanofiltration. Desalination, Vol.147 ,pp.315-320.

Hajji M.A., (2005)

corrosion et corrosion-abrasion d alliages inoxydables en milieux phosphoriques. Thèse de doctorat, Université de Mohammed V – Agdal,Rabat.

Hannachi A., Habaili D., Chtara C., Ratel A., (2007)

Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with TBP and MIBK mixtures. *Separation and Purification Technology*, Vol. 55, pp. 212–216.

Hannachi Ch., Hamrouni B., Dhahbi M., (2009)

Ion exchange equilibrium between cation exchange membranes and aqueous solutions of  $K^+/Na^+$ ,  $K^+/Ca^{2+}$ , and  $Na^+/Ca^{2+}$ . *Ionics*, Vol.15, pp.445-451.

Hinojosa Reyes L., Saucedo Medina I., Navarro Mendoza R., Revilla Vzquez J., Rodrguez M.A., Guibal E., (2001)

Extraction of Cadmium from Phosphoric Acid Using Resins Impregnated with Organophosphorus Extractants. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.40, pp.1422-1433.

Kabay N., Demircioglu M., Ekinici H., Yuksel M., Saglmam M., Akcay M., Streat M., (1998)

Removal of metal pollutants (Cd (II) and Cr (III)) from phosphoric acid solutions by chelating resins containing phosphoric ou diphosphonic groups. *Ind.Eng.Chem.Res.*, Vol.37, pp. 2541-2547.

Kislik V., Eyal A., (2000)

Aqueous hybrid liquid membrane process for metal separation, PATR II. Selectivity of “metal” separation from wet-process phosphoric acid. *Membrane Science*, Vol.169, pp.133-146.

Koter S., Warszawski A., (2000)

Electromembrane Processes in Environment Protection. *Polish Journal of Environmental Studies*, Vol. 9, pp. 45-56.

Kourda N., (2000)

Electropermutation sur textiles échangeurs de cations. Thèse de doctorat, Université de MontpellierII.

Krol J.J., Wessling M., Strathmann H., (1999)

Concentration polarization with monopolar ion exchange membranes: current-voltage curves and water dissociation. *Journal of Membrane Science*, Vol.162, pp.145-154.

Lambert J., Rakib M., Durand G., Avila-rodríguez M., (2006)

Treatment of solutions containing trivalent chromium by electrodialysis. *Desalination*, Vol. 191, pp. 100–110.

Marcilla A., Ruiz F., Campos J., Asensio M., (1989)

Purification of wet process phosphoric acid by solvant extraction with dibuthyl ether. PART. I. liqiud-liquid equilibrium of the system water-phosphoric acid-dibuthyl ether at 25°C. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, Vol.7, pp.201-210.

Marcilla A., Ruiz F., Campos J., Asensio M., (1989)

Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with dibutyl ether. PART. II. Study of impurities distribution. Solvent Extraction and Ion Exchange, Vol.7, pp.211-221.

Mecibah W., Delimi R., Gabli M., (2010)

Elimination du plomb de l'acide phosphorique par électrodialyse. Communication science & technologie, Vol.8, pp. 71-78.

Mellah A., Benachour., (2007)

The solvent extraction of zinc, cadmium and chromium from phosphoric acid solutions by tri-n butyl phosphate in kerosene diluents. Separation and Purification Technology, Vol. 56, pp. 220–224.

Mohammadi T., Razmi A., Sadrzadeh M., (2004)

Effect of operating parameters on  $Pb^{2+}$  separation from wastewater using electrodialysis. Desalination, Vol. 167, pp. 379-385.

Monser L., ben Amor M., Ksibi M., (1999)

Purification of wet phosphoric acid using modified activated carbon. Chemical Engineering and Processing, Vol. 38, pp. 267–271.

Nagarale R.K., Gohil G.S., Vinod K S., (2006).

Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes. Advances in Colloid and Interface Science, Vol.119, pp. 97 – 130.

Nasef M.M., Yahaya A.H., (2009)

Adsorption of some heavy metal ions from aqueous solutions on Nafion 117 membrane. Desalination, Vol. 249, pp.677–681.

Nazari K., Ghadiri A., Babaie H., (2005)

Elimination of cadmium from wet process phosphoric acid with Alamine 336. Minerals Engineering, Vol. 18, pp.1233–1238.

Nouris C.D., Martin D.F., Palmer J.W., (1992)

Extraction of Cadmium from industrial phosphoric acid with chelating agents. Environ.Sci.Health. A.27, pp. 1405-1413.

Ocio A., Almala A., Elizalde M.P., (2004)

Cadmium (II) extraction from phosphoric acid by bis (2, 4, 4-trimethylpentyl) dithiophosphinic acid (Cyanex 301). Solvent Extraction and Ion Exchange, Vol.22, pp.961-977.

Orenga M., (1985)

Acide phosphorique. Procédé par voie humide. Techniques de l'Ingénieur, J6020-343.

- Ortiz I., Alonso A.I., Urtiaga A.M., Demicioglu M., Kocacik N., Kabay N., (1999)  
An integrate process for the removal of Cd (II) and U () from wet phosphoric acid.  
Ind.Eng.Chem.Res, Vol.38, pp. 2450-2459.
- Pascal P., Tome X., (1962)  
Nouveau traité de chimie minérale. Edition MASSON, Paris.
- Perrin R., Scharff J.P., (1997)  
Chimie industrielle. Edition Masson, Paris.
- Pius I.C., Kadam A., Subba rao M., Rao v.K., Nataran P.R., (1990)  
Studies on the adsorption of plutonium (IV) on alumina from phosphoric acid - nitric acid solution. Radioanal.Nucl.Chim, Vol.146, pp.151-158.
- Phosphates Safty., (2001)  
Cadmium and other potential hazards. Fertilizer International, N°. 380, pp. 51-60.
- Sadrzadeh M., Mohammadi T., (2009)  
Treatment of sea water using electrodialysis: Current efficiency evaluation. Desalination, Vol. 249, pp. 279–285.
- Shivarudrappa V., mithapara P.D., Jain H.C., (1990)  
Solvent extraction studies on the recovery of plutonium (IV) from phosphoric acid solution using monoethyl phenyl phosphoric acid. Radioanalytical and Nuclear chemistry, Vol. 141, pp. 163-169.
- Shovoravove V., Ruzin L.I., Lomnosov A.V., Tselitshev G.K., (1998)  
Solvent extraction for cleaning phosphoric acid in fertilizer production. Radioanalytical Nuclear, Vol. 229, pp. 111-116.
- Smara A., (2005)  
Electroextraction de métaux lourds en solution diluée par un procédé combinant résines et membranes échangeuses d'ions. Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba.
- Smara A., Delimi R., Poinsignon C., Sandeaux J., (2005)  
Electroextraction of heavy metals from diluted solutions by a process combining ion-exchange resins and membranes. Separation and Purification Technology, Vol. 44, pp. 271–277.
- Silem A., Boualia A., Mellah A., Kada R., (1992)  
Adsorption of organic matter from a wet phosphoric acid using activated carbon: batch-contact time study and linear driving force models. The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 70, pp. 491-496.

Sistat P., Pourcelly G., Gavach C., Turcotte N., Boucher M., (1997)

Electrodialysis of acid elements containing metallic divalent salts: recovery of acid with a cation-exchange membrane modified in situ. *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol.27, pp.-65-70.

Stenstrom S., (1987)

Extraction of cadmium from phosphoric acid solutions with Amines. Part III. A thermodynamic extraction model. *Hydrometallurgy*, Vol.18, pp.1-20.

Sultanbayeva G.Sh., Holze R., Chernyakova R.M., Jussipbekov U.Zh., (2013)

Removal of  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  ions from phosphoric acid by sorption on carbonate-modified natural zeolite and its mixture with bentonite. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 170, pp.173–180.

Tarbouche N., (2006)

Etude des voies de décadmiation de l'acide phosphorique. Mémoire de Master, Institut National Polytechnique de Lorraine.

Touaibia D., Kerdjoudj H., (1996)

Concentration and purification of wet phosphoric acid by electro-electrodialysis. *Applied Electrochemistry*, Vol.26, pp.1071-1073.

Tugas I., (1993)

Nouvelles membranes échangeuses d'anions pour la reconcentration des acides. Electrotransport de matière à partir de solutions d'acides minéraux. Thèse de Doctorat, Université Montpellier II.

Urtiaga M., Alonso A., Ortiz I., Daoud J.A., el-reefy S.A., (2000)

Comparison of liquid membrane processes for the removal of cadmium from wet phosphoric acid. *Membrane science*, Vol.164, pp.229-240.

Wei L., (2010)

Etude de l'échange d'ions modulé électriquement: Application du couplage échange d'ions-électrodialyse à la séparation de biomolécules. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine.

Wang X., Nie Y., Zhang X., Zhang S., Li L., (2012)

Recovery of ionic liquids from dilute aqueous solutions by electrodialysis, *Desalination*, Vol. 285, pp. 205–212

Zakareia N., Khalifa S., Nofal M., Aly F., (1988)

Extraction of Europium (III) from phosphoric acid solution by 8-Hydroxyquinoline and Di(2-ethylhexyl) phosphoric acid and their mixtures. *Hotlaboratorycentre, Atomic Energy Authority*.13759, pp.229-233.

Zermane S., Meniai A., (2012)

Experimental study of competitive adsorption of heavy metals and organic matter for the phosphoric acid purification. Energy Procedia, Vol.18, pp. 888 – 895.

Zougar S., (2000)

Recherche des méthodes d'analyse et purification de l'acide phosphorique par extraction liquide-liquide. Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar Annaba.

---

## ANNEXES

---



## Procèdes de fabrication de l'acide phosphorique par voie humide

### 1.1. Procède dihydrate

Dans ce procédé (figure AI.1), les conditions opératoires (température du milieu, concentration en  $P_2O_5$  de l'acide produit et excès d'acide sulfurique dans le milieu réactionnel) sont telles que le sulfate de calcium, sous-produit de la réaction, précipite sous la forme  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ . C'est le procédé le plus courant qui produit un acide filtre contenant de 26 à 32 % de  $P_2O_5$  et comporte une étape de concentration ultérieure par évaporation sous vide pour obtenir des acides de grade commercial compris entre 46 et 54 % de  $P_2O_5$  (Orenga, 1985).

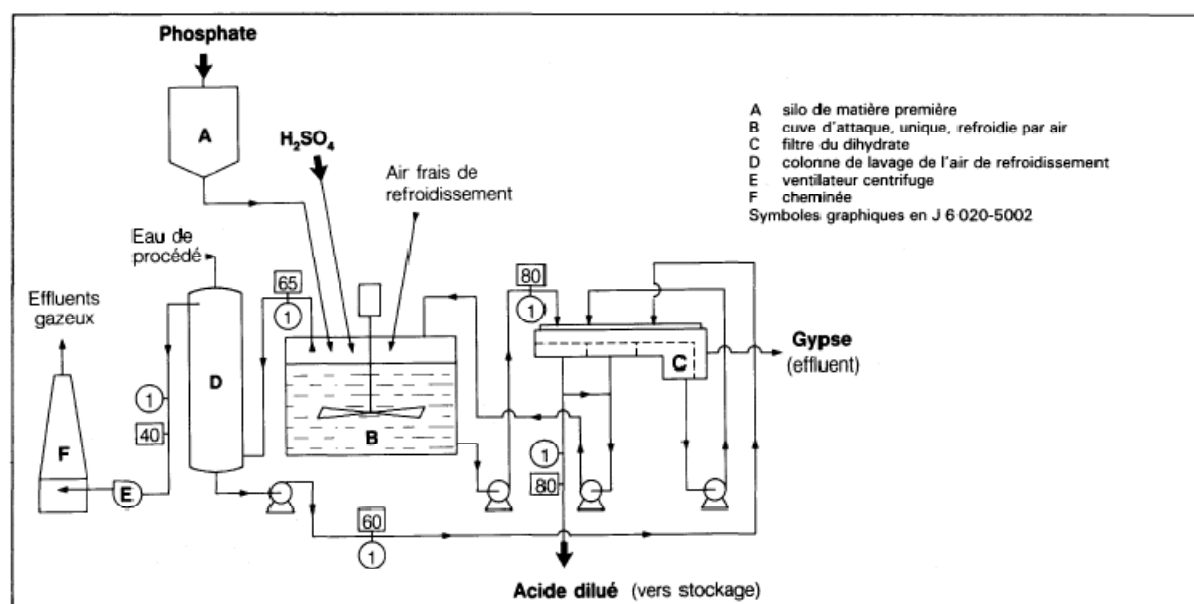


Figure AI.1 : Procède dihydrate.

### 1.2. Procède hémihydrate

Dans ce procédé (figure AI.2) le choix des conditions opératoires conduit à la production d'un acide plus concentré que l'attaque (plus de 40 % de  $P_2O_5$ ) et à la précipitation du sulfate de calcium sous la forme hémihydrate:  $CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$ . Cette forme est instable et aura tendance à se réhydrater et à faire prise (plâtre) en présence d'eau. Cela conduit donc à des procédés dont l'exploitation est difficile et qui ne se sont pas beaucoup développés, mais à qui la recherche d'économies d'énergie pourrait donner un regain d'intérêt. Ils permettraient théoriquement de limiter voire de supprimer l'étape de concentration mais les rendements sont médiocres (90 à 95 %) (Orenga, 1985 ; Tarbouche, 2006).



## DOSAGE DES METAUX

Le dosage des cations  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  a été réalisé par spectroscopie d'absorption atomique

Ce mode d'analyse repose sur une mesure sur des éléments à l'état d'atomes libres. L'échantillon porté à une température de plusieurs milliers de degrés après avoir été nébulisé. Le dispositif thermique est constitué par un brûleur dans lequel arrive le mélange gazeux, air-acétylène.

L'énergie du faisceau électromagnétique traversant la flamme est en partie absorbée par les atomes libres. Cette absorption entraîne une diminution de l'intensité du faisceau électromagnétique transmis. L'absorbance mesurée dépend de la concentration de l'élément selon la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = k \times l \times c$$

A : absorbance

$I_0$  : intensité de la radiation incidente

I : intensité de la radiation transmise

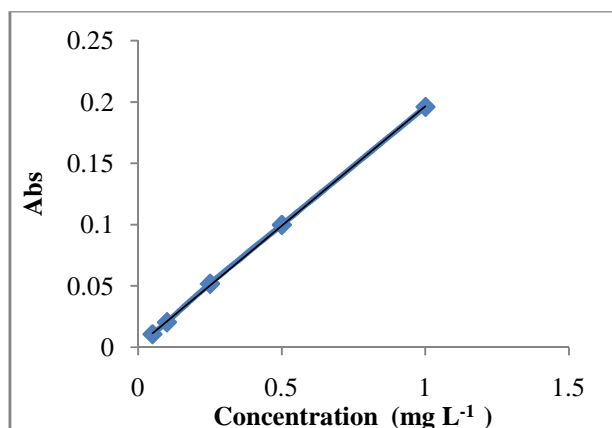
k : constante

l : longueur du chemin optique

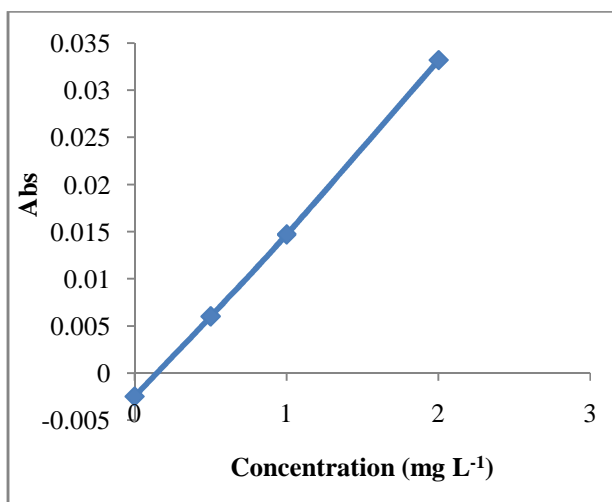
c : la concentration de l'élément considéré

La longueur d'onde du faisceau est choisie en fonction de l'élément à doser. L'appareil est assisté par ordinateur facilitant les réglages de l'alignement de la lampe avec le système récepteur et les opérations d'étalonnages.

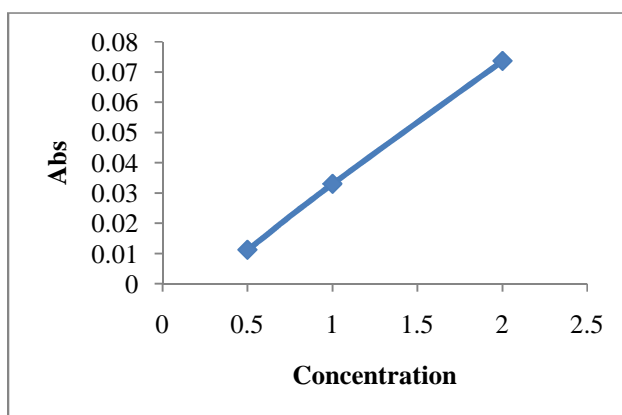
Les figures suivantes représentent les courbes d'étalonnages correspondant aux éléments dosés.



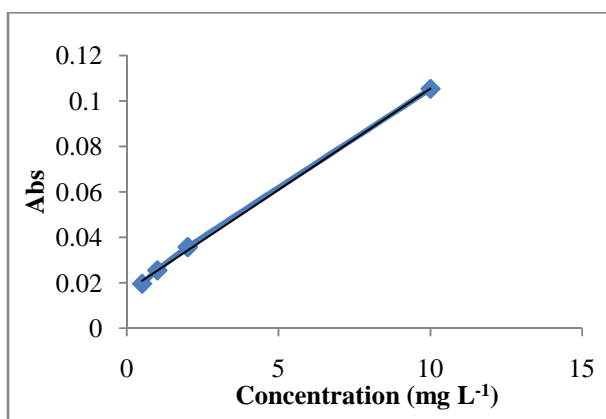
**Figure AII.1:** Courbe d'étalonnage de Cadmium.



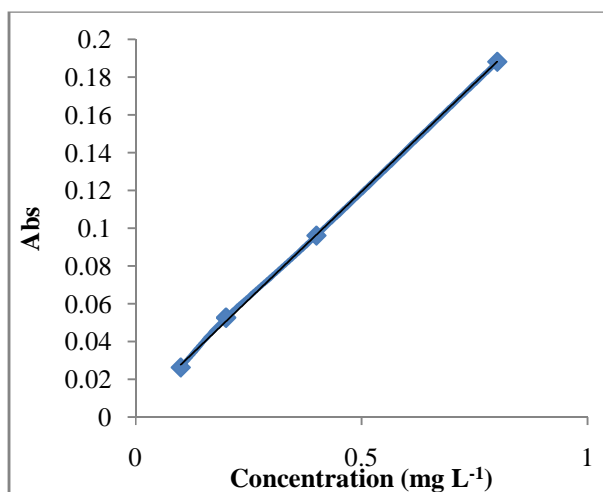
**Figure AII.2:** Courbe d'étalonnage de Cuivre.



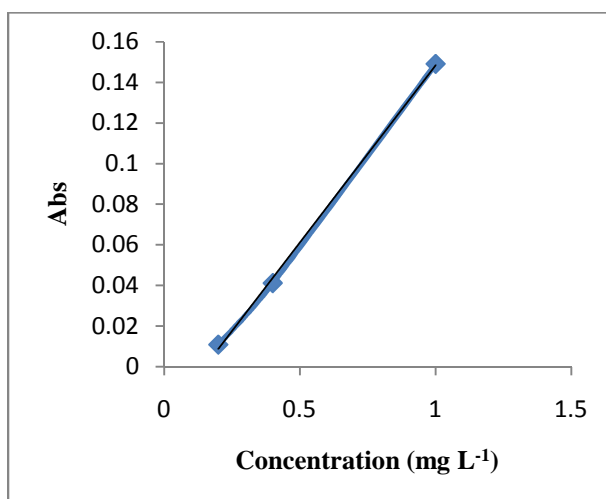
**Figure AII.3:** Courbe d'étalonnage de Chrome.



**Figure AII.4:** Courbe d'étalonnage de fer.



**Figure AII.5:** Courbe d'étalonnage de Magnésium.



**Figure AII.6:** Courbe d'étalonnage de zinc.