

UNIVERSITÉ MOHAMMED V – AGDAL
FACULTÉ DES SCIENCES
Rabat



N° d'ordre : 2352

THESE DE DOCTORAT D'ETAT

Présentée par

M^{me} Ratiba BOUSSEN

Discipline : Chimie

Spécialité : Electrochimie et Chimie Analytique

VALORISATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE PAR PRECIPITATION DU CADMIUM ET PERTRACTION DE L'URANIUM

Soutenue le 11/07/2007 devant le jury

Président :

M^r S. BELCADI.....Professeur, Directeur du CNRST

Examineurs :

M^r K. EL KACEMI.....Professeur à la Faculté des Sciences, Rabat

M^{me} S. ZYADEProfesseur à l'EST, Casablanca

M^r S. HACHIMI.....Professeur à l'ENIM, Rabat

M^r A. ELGHAZALI.....Professeur à la Faculté des Sciences, Rabat

M^r A. GUENBOUR.....Professeur à la Faculté des Sciences, Rabat

Faculté des Sciences, 4 Avenue Ibn Battouta B.P. 1014 RP, Rabat – Maroc
Tel +212 (0) 37 77 18 34/35/38, Fax : +212 (0) 37 77 42 61, <http://www.fsr.ac.ma>

A la mémoire de ma mère

A mon père

A mon mari

A mes enfants

A mes frères et sœurs

A toute ma famille

A tous ceux qui me sont chers

AVANT PROPOS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie et Chimie Analytique de la Faculté des Sciences de Rabat, sous la direction de Messieurs les Professeurs S.BELCADI et K.ELKACEMI.

Je tiens à exprimer à, Monsieur le Professeur S. BELCADI, Directeur du Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique, ma profonde reconnaissance. Tout au long de cette étude, j'ai bénéficié de son soutien constant et de sa confiance accompagnés de conseils et d'encouragements. Je le remercie de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'assurer la présidence du jury.

Que Monsieur K. ELKACEMI, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, Directeur du Laboratoire d'Electrochimie et Chimie Analytique, trouve ici l'expression de mes respectueux remerciements pour les discussions que nous avons eues ensemble, et les encouragements qu'il m'a prodigués au cours de ce travail.

Je suis heureuse de remercier sincèrement Monsieur A. ELGHAZALI, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, d'avoir bien voulu examiner cette thèse et de faire partie de mon jury.

Je tiens également à remercier Monsieur A. GUENBOUR, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, d'avoir bien voulu juger ce travail.

Il m'est particulièrement agréable de remercier Madame S. ZYADE, Professeur à l'Ecole Supérieure de Technologie de Casablanca, d'avoir accepté être rapporteur de cette thèse et faire partie de son jury.

Monsieur S. HACHIMI, Professeur à l'Ecole Nationale d'Industrie Minérale de Rabat, a bien voulu, malgré ses obligations, être rapporteur et faire partie du jury de cette thèse. Je le remercie infiniment pour l'honneur qu'il me fait.

Mes remerciements s'adressent à Monsieur le Professeur M. BURGARD, Professeur à l'Ecole Européenne de Chimie de Strasbourg, pour l'hospitalité que son laboratoire m'a chaleureusement accordée et pour l'opportunité qu'il m'a offerte en utilisant pour la première fois les fibres creuses.

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION GENERALE.....	1
 PREMIERE PARTIE	
GENERALITES SUR L'ACIDE PHOSPHORIQUE ET NATURE DU CADMIUM ET D'URANIUM DANS CE MIEU.....	4
 I. GENERALITES SUR L'ACIDE PHOSPHORIQUE.....	5
I.1. Domaine d'application de l'acide phosphorique.....	5
I.2. Principe de base de la fabrication d'acide phosphorique.....	5
 II. L'URANIUM ET LE CADMIUM DANS L'ACIDE PHOSPHORIQUE.	9
 III. ELIMINATION DU CADMIUM.....	11
 IV. TECHNIQUES BASEES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE.....	14
Problèmes techniques et solutions proposées.....	14
 V. TECHNIQUES BASEES SUR LA FLOTTATION.....	20
 VI. TECHNIQUES BASEES SUR LA PRECIPITATION.....	22
 BIBLIOGRAPHIE.....	25
 DEUXIEME PARTIE	
 ELIMINATION DU CADMIUM DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE.....	26
 CHAPITRE I	
 ELIMINATION DU CADMIUM MOYENNANT UNE AMINE.....	27

I. NATURE DE L'ESPECE IONIQUE DU CADMIUM	
DANS L'ACIDE PHOSPHORIQUE 30%.....	28
II. COMPLEXATION DU CADMIUM PAR LES IODURES....	28
Résultats expérimentaux.....	32
III. DEFINITION DE L'OPERATION REACTIONNELLE	
CONSIDEREE.....	33
IV. CHOIX DE L'AGENT DE PRECIPITATION.....	34
V. PRECIPITATION DU CADMIUM DANS LES MILIEUX	
PHOSPHORIQUES.....	34
V.1 Précipitation du cadmium seul dans le milieu phosphorique synthétique.....	34
V.1.a. Caractérisation du précipité.....	35
V.1.b. Influence de la concentration en agent précipitant.....	36
V.1.c. Influence du temps d'agitation	37
V.1.d. Influence d'autres espèces sur la précipitation du cadmium.....	37
V.2. Précipitation du cadmium dans l'acide phosphorique industriel.....	39
V.2.a. Influence de la concentration de TBAI.....	40
V.2.b. Etude cinétique d'agitation	40
α) Influence du temps d'agitation.....	40
β) Influence de la vitesse d'agitation.....	41
V.2.c. Influence de l'agent complexant et de l'agent précipitant séparément.....	42
α) Influence de l'agent complexant.....	42
β) Influence de l'agent de précipitation.....	43
V.2.d. Influence de la température	43
V.2.e. Influence de la concentration en acide phosphorique.....	44
Conclusion.....	45

CHAPITRE II

EXTRACTION DU CADMIUM PAR L'ACIDE

ALKYLTHIOPHOSPHINIQUE..... 46

I. IDENTIFICATION DU REACTIF 49

I.1. Choix de l'agent extractant.....49

I.2. Effet de l'acidité du milieu sur la stabilité du cyanex..... 50

Interaction cadmium cyanex..... 51

II. EXTRACTION DU CADMIUM DU MILIEU

PHOSPHORIQUE SYNTHETIQUE..... 52

II-A- CONDITIONS HYDRODYNAMIQUES.....52

1. Influence du mode et du temps d'agitation..... 52

2. Influence du temps d'agitation..... 53

3. Influence de la concentration en H_3PO_4 53

4. Effet de la concentration en cyanex.....54

Influence de la température55

Acide phosphorique Industriel 30%55

Acide phosphorique Industriel 54%..... 55

II-B.MODELISATION ET ANALYSE DES PHENOMENES

**MIS EN ŒUVRE LORS DE L'EXTRACTION DU CADMIUM-
CYANEX EN MILIEU ACIDE PHOSPHORIQUE.....56**

Conclusion..... 58

BIBLIOGRAPHIE..... 59

TROISIEME PARTIE

PERTRACTION D'URANIUM MOYENNANT

UN REACTEUR A FIBRES CREUSES..... 61

CHAPITRE I

LES FIBRES CREUSES..... 62

I. INTRODUCTION POUR LES FIBRES CREUSES..... 63

I.1. Introduction.....	63
I.2. Historique	64
II. TECHNIQUES MEMBRANAIRES ET APPLICATIONS.....	68
II.1. Membranes et modules.....	68
II.1.a. Membranes	68
A.1. Membranes microporeuses	71
A.2.Caractérisation des membranes microporeuses (anisotropes ou non).....	72
II.1.b. Conception des modules.....	72
B.1. Module à fibres creuses.....	74
CHAPITRE II	
BATCH EXTRACTION DE L'URANIUM PAR	
LA TRIOCTYLAMINE.....	80
I. RECUPERATION DE L'URANIUM.....	81
Extraction de l'uranium par procédé de type Batch.....	82
II. CINETIQUE DE LA REACTION.....	83
III. ISOTHERME DE LA REACTION.....	83
IV. TYPES D'EXTRACTION.....	84
V. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN TOA.....	86
VI. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN H₃PO₄.....	87
Modèle d'extraction.....	89
Isotherme de distribution.....	89
Expériences d'équilibre.....	89
CHAPITRE III	
TRANSPORT DE L'URANIUM PAR LES FIBRES CREUSES.....	91
I. EXPERIENCE DANS LE CONTACTEUR MEMBRANAIRE	93
1.Modèle de corrélation.....	96
Wilson-plot méthode	102
Conclusion.....	104

BIBLIOGRAPHIE...	105
CONCLUSION GENERALE.....	109
ANNEXE I.....	112
ANNEXE II.....	117

INTRODUCTION GENERALE

Ces dernières décennies, il s'est développé une prise de conscience de l'importance des équilibres écologiques dans le milieu naturel, équilibres menacés par la pollution industrielle. Un nouvel état d'esprit préside : on cherche à réduire au maximum la pollution des milieux récepteurs.

Les phosphates (par suite l'acide phosphorique) qui sont répandus massivement dans le sol doivent par conséquence contenir le moins d'impuretés.

Nous nous intéressons ici à la purification de l'acide phosphorique de voie humide. Ce milieu contient de nombreux cations métalliques qui sont considérés comme des impuretés. Parmi ces impuretés, il y a celles qui sont valorisables telles que (U, terres rares...) et doivent être récupérées, et d'autres qui sont pénalisantes pour l'utilisation ultérieure de l'acide telles que (Cd, Mg...) et doivent être éliminées.

Le cadmium a fait l'objet de plusieurs travaux en vue de son extraction de l'acide phosphorique. Ces travaux mettent en œuvre l'extraction par solvant, les résines échangeuses d'ions, la précipitation et la flottation ionique.

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.

Ainsi, après avoir prospecté le milieu, nous avons essayé d'apporter une amélioration par rapport aux procédés

déjà cités. D'où l'objet de ce travail est de proposer des méthodes de séparation simples et efficaces.

Ainsi, dans la première partie de ce mémoire, nous la consacrerons à la présentation d'abord du milieu d'étude. Ensuite, nous définirons les différentes techniques utilisées pour la séparation de deux éléments le cadmium et l'uranium du milieu acide phosphorique.

La deuxième partie sera consacrée à l'étude de l'élimination du cadmium :

- a- par une amine quaternaire après l'avoir complexé avec les iodures.
- b- Par un nouveau type d'extractant du groupe thiophosphinique.

Nous testons en premier lieu ces deux produits dans le milieu phosphorique synthétique puis ensuite, on les appliquera dans le milieu acide phosphorique industriel.

Dans la troisième partie, on testera une nouvelle technique de séparation à savoir, les membranes à fibres creuses. Cette technique sera utilisée pour la récupération de l'uranium.

PREMIERE PARTIE

**GENERALITES SUR L'ACIDE PHOSPHORIQUE
ET NATURE DU CADMIUM ET D'URANIUM
DANS CE MILEU**

Dans cette première partie, nous évoquerons des généralités sur l'acide phosphorique de voie humide, et nous analyserons l'état des techniques citées dans la littérature pour la purification de l'acide phosphorique.

I. GENERALITES SUR L'ACIDE PHOSPHORIQUE.

I.1. Domaine d'application 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 :

- * Dans la chimie minérale : les engrais, les détergents, l'alimentation animale, le traitement des métaux ;...
- * Dans la chimie organique : les plastifiants, les insecticides, les additifs pour essences et huiles lubrifiantes ;.....

I.2. Principe de base de la fabrication d'acide phosphorique.

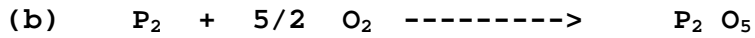
Il existe deux procédés de fabrication de l'acide phosphorique à partir de phosphate minéral :

A - Procédé par voie thermique :

Le phosphore préparé au four électrique (a) est oxydé pour obtenir l'anhydride du phosphate (b) qui est ensuite hydraté (c) en acide phosphorique.



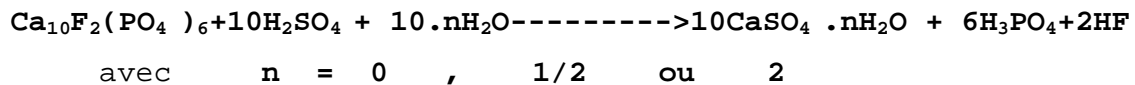
(La température varie entre 1450°C et 1500°C dans la masse et 250°C et 400°C au dessus de la charge).



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

B- Procédé par voie humide :

L'acide phosphorique de voie humide est obtenu à partir des phosphates naturels par attaque acide, le plus souvent sulfurique. La réaction globale de cette attaque est la suivante :



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 ($n = 2$).

Industriellement, seuls ces deux derniers procédés sont utilisés, séparément ou en combinaison, comme le montre le tableau 1.

Tableau 1: Procédés de fabrication d'acide phosphorique de voie humide. [1]

Procédé Forme cristalline Du gypse	Température°C		H ₃ PO ₄ produit % P ₂ O ₅
	Réacteur	Recristal- lisateur	
Dihydrate	70 - 85	--	26 - 32
Hémihydrate	85 - 100	--	40 - 50
Hémihydrate - Dihydrate	90 - 100	50 - 60	26 - 30
Hémihydrate - Dihydrate	90 - 100	50 - 65	40 - 50
Dihydrate - Hémihydrate	65 - 70	90 - 100	35 - 38

L'attaque acide des phosphates solubilise, partiellement ou totalement, les impuretés organiques et inorganiques qu'ils contiennent. Ces impuretés affectent par la suite la couleur, la densité et la viscosité de l'acide phosphorique.

Les impuretés organiques sont généralement présentes sous forme de suspensions colloïdales. Ainsi, l'acide phosphorique contenant ces matières organiques est noir ou brun, et celui n'en contenant pas est vert.

Le tableau 2 donne à titre d'exemple, les teneurs moyennes des différentes impuretés contenues dans un acide phosphorique de voie humide.

Tableau 2 : Impuretés de l'acide phosphorique ($\geq 30 \% P_2O_5$)

Impuretés	TENEURS	
	g / l	M
Ag	0,02	$1,9 \cdot 10^{-4}$
Al	2 - 25	$7,4 \cdot 10^{-2} - 9,3 \cdot 10^{-1}$
As	0,02 - 1,16	$2,7 \cdot 10^{-4} - 1,5 \cdot 10^{-2}$
Ca	0,1 - 5	$2,5 \cdot 10^{-3} - 1,3 \cdot 10^{-1}$
Cd	0,001 - 0,075	$8,9 \cdot 10^{-6} - 6,7 \cdot 10^{-4}$
Co	0,001 - 0,003	$1,7 \cdot 10^{-5} - 5,1 \cdot 10^{-5}$
Cr	0,01 - 1,4	$1,9 \cdot 10^{-4} - 2,7 \cdot 10^{-2}$
Cu	0,01 - 0,9	$1,6 \cdot 10^{-4} - 1,4 \cdot 10^{-2}$
F	10 - 25	$5,3 \cdot 10^{-1} - 1,3$
K	0,1 - 0,4	$2,6 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$
Mg	2 - 6	$8,2 \cdot 10^{-2} - 2,5 \cdot 10^{-1}$
Mn	0,01 - 1,5	$1,8 \cdot 10^{-4} - 2,7 \cdot 10^{-2}$
Mo	0,01 - 0,08	$10^{-4} - 8,3 \cdot 10^{-3}$
Na	0,01 - 5	$4,3 \cdot 10^{-4} - 2,2 \cdot 10^{-1}$
Ni	0,02 - 0,1	$3,4 \cdot 10^{-4} - 1,7 \cdot 10^{-3}$
S (SO4)	20 - 60	$2,1 \cdot 10^{-1} - 6,3 \cdot 10^{-1}$
Se	0,001 - 0,006	$1,3 \cdot 10^{-5} - 7,6 \cdot 10^{-5}$
Si	2 - 4	$7,1 \cdot 10^{-2} - 1,4 \cdot 10^{-1}$
Ti	0,1 - 5	$2,1 \cdot 10^{-3} - 10^{-1}$
U	0,05 - 2	$2,1 \cdot 10^{-4} - 8,4 \cdot 10^{-3}$
V	0,1 - 0,3	$2 \cdot 10^{-3} - 5,9 \cdot 10^{-3}$
Zn	0,01 - 5	$1,5 \cdot 10^{-4} - 7,6 \cdot 10^{-2}$
Terres rares	0,5	--
Matières en suspension	1 - 2 %	--
Matières organiques	0 - 3 g/l	--

II. L'URANIUM ET LE CADMIUM DANS L'ACIDE PHOSPHORIQUE.

Les phosphates naturels contiennent des cations métalliques qui peuvent être valorisés en tant que sous-produits (U, TR, V, Ti) ou qu'il convient d'éliminer parce qu'ils constituent un danger pour l'environnement (U, Cd, Mo, Se, As...) par suite de l'utilisation des engrais phosphatés.

La séparation de ces éléments, directement à partir des phosphates, est souvent difficile et onéreuse, voire impossible pour certains [2]. Néanmoins, lors de la fabrication d'acide phosphorique par attaque acide des phosphates, leurs majeures parties se retrouvent dans la solution phosphorique et à ce stade, ils deviennent plus faciles à les séparer.

L'uranium et le cadmium se trouvent 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 80% de l'uranium et de l'ordre des 2/3 du cadmium, présents dans les phosphates bruts ou ayant subi un enrichissement préalable. Le tableau 3 donne les teneurs moyennes en uranium et en cadmium de quelques phosphates d'origines différentes [3 ; 4].

Tableau 3: Teneurs moyennes en U et Cd des phosphates selon leur pays d'origine

Pays	Uranium (U_3O_8) (g / t)	Cadmium (Cd) (g/t)
Algérie	110 - 140	18
Brésil	80	--
Israël	50 - 150	10
Egypte	70 - 120	--
Jordanie	120 - 150	10
Maroc	90 - 140	18
Sénégal	180	76
Togo	90 - 120	48
Tunisie	50 - 100	18
Etats-Unis :		
Floride	180	10
Caroline du Nord	80	45
Wyoming	35	
URSS (Kola)	12	0,3

Au Maroc, les teneurs en cadmium selon les régions :

Cd en ppm	Khouribga	Youssoufia noir	Meskala
	18,5	46	62,5

III. ELIMINATION DU CADMIUM.

Le taux du cadmium dans le sol Européen est devenu ces dernières années une des principales préoccupations de la CEE. D'après TECMIN Survey [5] 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.

Ce cadmium se trouve en partie dans les plantes. Le tableau 4 donne pour les pays de la CEE, les quantités d'engrais phosphatés utilisées et le cadmium qui en résulte par hectare de terre arable et par an [6].

Tableau 4 : Accumulation du cadmium dans le sol des pays de la C.E.E. apportée par les engrais phosphatés.

Pays	Kg P ₂ O ₅ /ha terre arable /an	Cd g/ha terre arable/ an
Italie	29,80	1,6
Hollande	57,00	4,6
Royaume Uni	64,00	6,5
Allemagne	96,00	4,6
Belgique	114,00	9,4
France	76,00	5,4
Danemark	46,00	2,4
Irlande	124,00	6,6

Comme le montre le tableau 4, la quantité du cadmium apportée par les engrais phosphatés dépend de l'origine des phosphates qui ont servi à leur fabrication. Cependant, cette quantité ne représente actuellement qu'environ 1% de la teneur en cadmium en sols européens.

L'élimination du cadmium des phosphates est donc une solution préventive contre la pollution de l'environnement.

La préoccupation croissante des chercheurs concernant cette contamination de l'acide phosphorique a multiplié les efforts énormes à mettre en œuvre les technique diverses de purification.

Des procédés d'élimination du cadmium de la roche des phosphates se sont développés. Certains concernent la calcination des phosphates à une température de 1150°C [3].

Ce procédé a été appliqué aux phosphates de « Nauru Island » et permet à la fois d'accroître la réactivité de ces phosphates et d'abaisser leur teneur en cadmium de 80 à 20ppm.

Cependant, des essais effectués sur les phosphates de l'ouest des Etats-Unis qui ont des teneurs fortes en alumine, silice et en oxyde de fer, ont échoué.

En 1984 en Allemagne, un traitement des phosphates avec des gaz à 700 - 1600°C pour un temps inférieur à soixante secondes a réduit la quantité de cadmium de 122 g/t P_2O_5 à 44,5 g/t P_2O_5 .[6].

D'autres travaux retenus au cours de cette recherche révèlent plusieurs procédés industriels comme solutions techniques. Ces procédés sont basés sur :

- L'extraction liquide-liquide par solvant
- La précipitation chimique
- La flottation ionique
- Techniques diverses

IV. TECHNIQUES BASEES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE.

Parmi les techniques rencontrées dans le domaine de la purification d'acide phosphorique brut, on distingue les procédés basés sur l'extraction par solvant.

Cette technique est bien connue et amplement décrite dans la plupart des brevets faisant l'objet de cette purification. Cependant, elle présente de nombreux problèmes (colmatage, solvant,).

Pour ce faire, plusieurs efforts ont été déployés pour remédier à ces insuffisances techniques.

PROBLEMES TECHNIQUES ET SOLUTIONS PROPOSEES

A - L'état de la technique décrit dans des inventions faisant l'objet d'une purification de l'acide phosphorique préparé par voie humide a montré que l'acide phosphorique potentiel exprimé en P_2O_5 de l'acide phosphorique brut est combiné sous forme de sels métalliques. Ces sels ne sont pas extraits sélectivement par les solvants organiques.

Dans ce cas, il a été proposé que l'addition d'un acide fort tel que l'acide chlorhydrique à l'acide brut active le transfert d'acide phosphorique additionnel dans la phase solvant organique du système d'extraction.

Or, l'acide chlorhydrique (HCl) fait naître le problème potentiel de l'élimination des ions chlores. L'addition de l'acide sulfurique est préférée à celle de HCl vue son coût moins élevé et sa grande disponibilités. Toutefois, il présente l'inconvénient de former des précipités au contact de l'acide phosphorique brut.

Ces précipités de sulfate provoquent le colmatage du dispositif d'extraction. Le procédé décrit dans le brevet américain [7] remédie à cette situation.

En effet, il augmente la récupération de l'acide phosphorique, diminue le colmatage du matériel par des précipitations indésirables et accroît l'élimination des impuretés cationiques.

B - Le traitement d'une solution brute d'acide phosphorique défini au moyen d'un ensemble d'extraction aux solvants et de réextraction liquide-liquide entraîne de nombreuses perturbations.

En effet, au cours de ce traitement, la présence du solvant de même que l'agitation des phases aqueuses et organique dans les batteries de mélangeurs-décanteurs accélère la précipitation des impuretés à l'état saturé ou sursaturé qui s'accumulent dans le fond des appareils.

Ceci nécessite un arrêt périodique de la batterie en vue de son nettoyage. Par conséquent, il n'est pas possible de faire fonctionner les appareils d'une manière continue.

D'autre part, il apparaît une phase organique intermédiaire colorée au niveau de l'interface des solutions aqueuses et organiques contenant les impuretés organiques de l'acide brut.

Cette phase organique intermédiaire solubilise l'agent d'extraction que l'on introduit en général dans la phase organique et modifie de ce fait les coefficients de répartition des impuretés.

Lors de la mise en marche d'une unité d'extraction, ces phénomènes se produisent d'abord dans le mélangeur-décanteur d'entrée de la batterie et se propagent dans les unités suivantes.

En vue d'éviter les inconvénients susmentionnés, la technique décrite dans le brevet français [8] permet de réaliser l'opération d'extraction liquide-liquide et de réextraction aqueuse d'une manière simple et continue et le brevet allemand a fourni un procédé perfectionné de purification .

C - Pour l'acide phosphorique destiné à être utilisé dans la production d'aliments ou de médicaments, l'élimination plus ou moins poussée des ions sulfate s'avère nécessaire, en plus de l'élimination des autres impuretés de l'acide.

Pour cette raison, l'acide phosphorique a été traité par des sels de baryum. Or, la précipitation du sulfate de baryum présente dans la pratique des difficultés notables car le précipité reste dispersé dans les solutions concentrées.

Pour ce faire, plusieurs tentatives ont été proposées :

- L'acide phosphorique doit être dilué avant la précipitation et à nouveau évaporé après l'élimination de sulfate. Cette opération nécessite un appareillage complexe et des frais considérables.

- Après avoir purifié l'acide phosphorique par extraction par un solvant organique, on y ajoute un composé de baryum, puis on filtre le précipité dans l'acide relativement concentré. Cette manière de procéder est techniquement difficile. D'autre part, le composé de baryum ne doit être ajouté qu'en défaut stœchiométrique par rapport à la concentration en sulfate de sorte qu'une mesure constante de la concentration d'ion sulfate est nécessaire.

Cette mesure est coûteuse et comporte des erreurs notables aux très faibles concentrations. Pour des quantités élevées de sulfate de départ, l'addition de baryum doit être répétée plusieurs fois et la concentration résiduelle en sulfate doit être mesurée chaque fois. En effet, une mise en œuvre du procédé est rendue très difficile.

- Une autre manière de procéder à l'élimination des ions sulfates est de précipiter les ions sulfate de l'acide phosphorique en deux stades. L'acide phosphorique humide est traité dans une première étape par des composés de calcium pour séparer totalement le silicium et le fluor. L'acide phosphorique est extrait dans une étape suivante par des solvants organiques. Les ions sulfates contenues dans l'extrait sont précipités à l'état de sulfate de baryum doit être agité pendant un bon moment.

La bouillie contenant le précipité de sulfate de baryum est ensuite envoyée directement à une étape de lavage. Les inconvénients de ce procédé sont d'une part la durée de la réaction extrêmement longue (2 heures) et d'autre part, le précipité de sulfate reste en suspension dans l'extrait organique pendant le lavage.

Pour combler à ces insuffisances techniques sus -décrites, le brevet allemand [9] et le brevet japonais [10] ont mis en œuvre un procédé permettant une séparation efficace des ions sulfate et augmentant le rendement de l'extraction en anhydride du phosphate. C'est une extraction à contre courant en plusieurs stades en présence de l'acide sulfurique et du solvant organique.

D - Les roches phosphatés de départ contiennent de nombreuses impuretés organiques qui proviennent de gisement, des adjuvants organiques introduits lors des prétraitements physiques des

minerais et le cas échéant des adjuvants organiques introduits lors de l'opération de digestion par l'acide fort (antimousses,).

La mise en œuvre des techniques d'extraction liquide-liquide en continu sur de tels acides chargés en matière organique à l'échelon industriel au moyen de solvants organiques habituels recyclés pour en extraire l'acide phosphorique est dans la pratique difficile. En effet, au cours du mélange intime de la phase aqueuse brute et de la phase organique extractive, il se produit une émulsion des phases par la présence des matières organiques si bien qu'il est pratiquement impossible d'obtenir une décantation des phases. De plus, lorsqu'il est possible d'aboutir après une durée prolongée de décantation à une séparation des phases, on remarque au voisinage de l'interface des phases, une zone de consistance boueuse constituée de floccs gélatineux noirâtres. Ceci est d'autant plus vrai que la teneur en carbone organique des jus bruts est plus élevée.

De même, les solvants se colorent en brun très foncé par enrichissement en matières organiques si bien qu'après un certain nombre de recyclage de solvant celui-ci ne peut plus être utilisé.

L'état de la technique enseigne qu'il a été déjà remédié à ces insuffisances techniques en réduisant la teneur en matière organique par calcination de la roche phosphatée avant la digestion. Néanmoins, ce traitement ne fournit pas un acide réextrait incolore après concentration vu la fraction restante des matières organiques dans la roche après calcination.

Cette coloration n'est pas acceptée dans les industries de l'alimentation humaine, ce qui nécessite un traitement de décoloration. Pour ce faire, l'acide phosphorique plus ou moins concentré est oxydé et chauffé par des chlorates, d'eau oxygénée

ou d'autre oxydant. De plus, le traitement calcination est onéreux et gros consommateur d'énergie.

La technique décrite par le brevet français [11] a fourni un procédé continu d'obtention d'un acide phosphorique purifié, par extraction liquide, incolore ou faiblement coloré à partir d'une roche phosphatée non calcinée.

E - Parmi les solvants connus, on distingue les dérivés alcoylés de l'acide phosphorique le tributylphosphate [12]. Un modèle basé sur les relations de Pitzer et Sergevskii-Danus a donné une description satisfaisante de distribution de l'acide phosphorique et DE l'eau. La présence des espèces $TBP.H_2O$, $TBP.H_3PO_4$, $(TBP)_2 H_3PO_4 H_2O$ dans la phase organique a été décelée avec des constantes successives K_{ijh} 0,2130 ; 0,0294 et 0,0058.

En effet, il s'est avéré que le procédé au tributylphosphate nécessite des débits de solvant importants par rapport au débit du soluté d'acide phosphorique à purifier.

Ceci entraîne comme conséquence de prévoir des installations de très grandes dimensions et donc des investissements particulièrement élevés.

Le besoin est d'utiliser les solvants ayant un pouvoir extractant encore plus grand que les dérivés alcoylés, utilisables industriellement et qui permettent d'améliorer le rendement du procédé.

C'est l'objet du brevet français [13] qui a proposé un solvant organique comprenant au moins un composé choisi dans le groupe des diesters d'un acide phosphonique, des esters d'un acide phosphonique et des oxydes de phosphine.

La mise en contact de solvant avec la solution aqueuse se fait en présence d'acide sulfurique.

F - Vue les conséquences néfastes déjà précitées, entraînées aussi par la présence de cadmium dans l'acide phosphorique, l'élimination du cadmium présente cependant d'énormes difficultés car ses sels se distinguent par une très bonne solubilité, notamment dans les acides concentrés élevés.

Le brevet [14] propose un procédé basé sur l'extraction liquide-liquide dans lequel des sels d'amines organiques sont dissouts dans un solvant non miscibles à l'eau et aux acides aqueux.

V. TECHNIQUES BASEES SUR LA FLOTTATION

L'état de la technique décrit un procédé qui consiste à ajouter à la solution à traiter un agent tensioactif collecteur du cadmium tel que le diéthylldithiophosphate de sodium. Ce procédé présente une utilisation plus simple et moins onéreuse.

Cependant, son application à un acide phosphorique industriel se révèle médiocre car le rendement d'élimination est souvent faible (inférieur à 10% de la teneur initiale). Le brevet français [15] a étudié les causes profondes d'un tel échec de cette technique en fournissant un procédé qui consiste à réduire le fer trivalent dans l'acide à l'état divalent avant d'introduire le collecteur de cadmium dans l'acide à purifier.

D'autres techniques ont été mises en œuvre pour la purification de l'acide phosphorique. Le procédé décrit dans le brevet allemand [16] consiste à éliminer les métaux lourds à l'aide d'un mélange constitué par un ester diorganyl

dithiophosphorique et un adsorbant tel que le charbon actif.

Ce procédé est facile à mettre en œuvre et ne demande en outre que de faibles quantités d'ester d'acide dithiophosphorique. Il présente toutefois l'inconvénient de donner des teneurs en métaux lourds suffisamment basses à température ambiante ou à une température légèrement plus élevée. D'autre part, l'activité de filtration est insuffisante à ces basses températures comme est également l'extraction de l'arsenic.

Pour remédier à cet inconvénient, il a été proposé d'opérer à deux températures différentes, à savoir d'abord à des températures supérieures à 50°C pour éliminer les métaux lourds par extraction.

Ce procédé conduit, en fait, à des valeurs d'arsenic et de métaux lourds suffisamment basses. Cependant, ce procédé présente deux inconvénients à savoir :

- 1 - Le coût d'énergie généré par le refroidissement supplémentaire et le réchauffage de l'acide.
- 2 - La nécessité d'effectuer la filtration à basse température ce qui se traduit par un rendement insuffisant.

Ces procédés ont été perfectionnés et leurs inconvénients ont été surmontés par la technique allemande [17] qui a prévu d'ajouter un réducteur à l'acide phosphorique avant de le traiter par l'ester d'acide dithiophosphorique.

VI. TECHNIQUES BASEES SUR LA PRECIPITATION

L'état de la technique actuel enseigne que :

A - La purification basée sur la précipitation a fait l'objet de plusieurs brevets parmi les quels on cite le brevet international [18]. Il consiste à précipiter les métaux lourds contenus dans un acide phosphorique dans des conditions thermodynamiques bien appropriées.

Cependant, cette technique n'a pas connu une réalisation industrielle vue la complexité de la technologie demandée (réacteurs, filtres, agitateurs,.....). En effet, cette technique nécessite des coûts importants à l'investissement et à la maintenance. Par conséquent, le prix de revient de cet acide sera élevé.

Pour surmonter ces difficultés financières, le brevet marocain [19] a fourni un procédé basé sur le même principe. Mais, le processus s'effectue au cours de la fabrication de l'acide phosphorique contrairement au premier procédé.

L'apport de cette invention réside non seulement dans l'amélioration des conditions physiques, cinétiques et thermodynamiques du procédé, mais, la technologie utilisée est simple à mettre en œuvre et peu coûteuse.

B - La solution acide à traiter est soumise au cours d'une première étape à l'action d'un composé sulfuré soluble qui forme avec les métaux lourds contenus dans l'acide phosphorique à traiter des sulfures de métaux lourds. Ces sulfures sont extraits par filtration après les avoir précipités.

Cette technique a été décrite aussi dans le brevet marocain [20] et dans le brevet japonais [21].

Cette méthode exige un excédent important de sulfures par rapport aux métaux lourds, ce qui donne du sulfure d'hydrogène dans l'acide après extraction des sulfures par filtration. Ce sulfure d'hydrogène doit être éliminé soit par de l'air, soit extrait par oxydation.

Cette méthode est désavantageuse dans la pratique de point de vue hygiène de travail, ainsi que de point de vue de protection de l'environnement.

C - L'état de la technique présente une autre manière d'agir qui est de faire passer de l'acide sulfurique sous pression dans l'acide phosphorique dans un déplacement vertical de haut en bas. Le sulfure de cadmium ainsi formé est éliminé. Cette manière de procéder présente les inconvénients déjà précités.

Le brevet marocain [22] a choisi d'autres agents de précipitation à savoir :

a) un agent capable de former avec le cadmium un complexe anionique stable dans le milieu hyperacide. Cet agent est choisi dans la famille des halogénures en l'occurrence d'iodure (I^-) qui donne le complexe anionique $(CdI_3)^-$.

b) un agent cationique susceptible de se combiner à ce complexe et former par la suite un composé pouvant précipiter dans ce milieu hyperacide. L'agent de précipitation est choisi parmi les sels d'amines quaternaires possédant des chaînes hydrocarbonées de longueur supérieur à C1.

Parmi les techniques se basant sur la séparation liquide-solide, on note :

- * La séparation par fixation sur un support poreux imprégné d'un ester dithiophosphorique : le support pouvant être du charbon actif, de la perlite, des silicates ou des aminosilicates en particulier des zéolites. [23 - 24]

- * Ou fixation sur résines commerciales cationiques ou anioniques [25].

- * Séparation par adsorption sur un solide après réduction de l'acide et traitement avec un thio-organophosphène [26].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Extrait de la 1^{ère} Ecole Maroco-française sur la Chimie des Phosphates, Rabat (1987).
- [2] Actes de Colloque Extraction par solvant et Echanges d'Ions, Toulouse (1985).
- [3] M. Hutton ; The Environmental Implication of Cadmium in Phosphates Fertilisers Phosphorus and Potassium; n° 123, p33 (1983).
- [4] Trace Metal Removal from aqueous solution; Annual Chemical Congress of the Royal Society of Chemistry; University of Warwick (1986).
- [5] Environnement Phosphorus and Potassium n° 162, p 25 (1989).
- [6] a) K. Yehuda, C. S. Meyer and A. Schimshon; C01B 25/01 (1984).
- [7] Stauffer Chemical Company C01B 25/22 (1980).
- [8] Rhone- Pouleng Industries C01B 25/22 (1980).
- [9] Hoecht AG. C01B 25/22 (1981).
- [10] Toyo Soda Manufacturing CO. LTD. C01B C01C (1981)
- [11] Rhone- Pouleng Industries C01B A 23K A23L (1981).
- [12] K. Ziat, B. Mesnaoui, T. Bounahmidi, R. Boussen, M. Delaguardia and S. Garrigues; Fluid Phase Equilibria; vol 201, n°2, p 259 (2002).
- [13] Rhone- Pouleng Chimie de Base C01B B01D (1985).
- [14] Chemische Fabrik Budenheim Rudolf C01B 25/46 (1990).
- [15] Uranium Pechiney C01B C01G (1985).
- [16] Hoecht AG. C01B 25/234 (1983).
- [17] Hoecht AG. C01B (1986).
- [18] Pierre Becker. C01B 25/234, C01B 11/00 (1991).
- [19] CERPHOS C01B 25/234 (1992).
- [20] CERPHOS C01B 25/22 (1989).
- [21] BOLDENASC01B 25/22 (1981).
- [22] S. Belcadi, R. Boussen C01B 25/235 (1991).
- [23] S. Guenther, G. Reinhard and Gero C01B 25/238 (1984).
- [24] G. Reinhard, S. Guenther, K. Werner and H. Gero; C25 P01/22 (1983).
- [25] T.T. Tjioe, P. Wey, J.A. Wesslin and G.M. Van Rosmalen; Solvent Extraction and Ion Exchange 6(2) 335 (1988).
- [26] S.D. Ukeles, E. Ben Youseph and N.P. Finkelstein; C01B 25/46 (1989).

DEUXIEME PARTIE

**ELIMINATION DU CADMIUM DE L'ACIDE
PHOSPHORIQUE**

CHAPITRE I

ELIMINATION DU CADMIUM MOYENNANT UNE AMINE

I. NATURE DE L'ESPECE IONIQUE DU CADMIUM DANS L'ACIDE PHOSPHORIQUE 30%.

Par le biais des résines échangeuses d'ions, nous avons pu montrer que le cadmium se trouve sous la forme cationique Cd^{2+} dans le milieu acide phosphorique.

En effet les tests réalisés sur des échangeurs d'ions ont révélé une bonne fixation du cadmium sur les résines cationiques et une mauvaise fixation voir même nulle pour les résines anioniques [1].

II. COMPLEXATION DU CADMIUM PAR LES IODURES

La stabilité des complexes dépend de nombreux facteurs. Les forces de valence sont de nature électrostatique et les dimensions et les charges des constituants sont des facteurs importants.

Schwazenbach[2] a classé les cations en trois groupes suivant leur tendance à se complexer :

Groupe A : Cations à configuration de gaz noble

Groupe B : Cations à sous couches complètes ($18 e^-$)

Groupe C : Cations de transition à sous couches incomplètes.

Le cadmium [comme Zn et Hg (II)] possède des sous couches à 18 électrons et de ce fait, est classé dans le groupe B. Il donne des complexes assez stables avec les ions iodures, les ions cyanures et avec l'ammoniac, mais des complexes faibles avec les ions fluores

Ahrland [2] a divisé les ions en deux groupes distincts. Les éléments qui fixent l'ion I^- plus fortement que F^- forment sensiblement un triangle sur le tableau périodique. Le sommet se situe sur le cuivre et la base s'étend du rhénium au bismuth.

Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As
Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb
W	Re	Os	Ie	Pr	Au	Hg	Tl	Pb	Bi

Les méthodes polarographiques impulsionnelles (à amplitude croissante ou constante) comptent parmi les méthodes les plus sensibles pour l'analyse des traces. Elles peuvent fournir des informations sur la forme chimique des espèces analysées. On peut préciser le degré d'oxydation et mettre souvent en évidence la formation des complexes.

Dans notre étude, nous avons utilisé la polarographie à impulsions surimposées d'amplitude constante. Cette méthode permet d'accroître la sensibilité par rapport à la polarographie classique, en générant des impulsions de faibles amplitudes.

La détection du type différentiel conduit à des enregistrements se présentant sous forme d'un pic.

Un potentiel avant impulsion E est appliqué du début de la formation de la goutte- ($t=0$) jusqu'à l'application de l'impulsion (t'). Plus tard, le potentiel vaut $E+\Delta E$, ΔE étant l'amplitude de l'impulsion.

Pour une goutte donnée, la différence de courants faradiques mesurée est égale à l'intensité qui circulerait au temps $t-t'$ après un échelon de potentiel menant de E à $E+\Delta E$.

$$\delta_i = \frac{FA D^{1/2} C_0}{\pi^{1/2}(t-t')^{1/2}} \frac{P_A (1 - \sigma^2)}{(\sigma + P_A)(1+P_A)}$$

Les paramètres P_A et σ sont définis par :

$$P_A = \exp \left[\frac{nF}{RT} \left(E + \frac{\Delta E}{2} - E' \right) \right] \quad E' = E_{1/2}$$

$$\sigma = \exp \left(\frac{nF}{RT} \frac{\Delta E}{2} \right)$$

δ_i est max. pour $P_A = 1$ ce qui implique :

$$E_{\max} = E' + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_R}{D_O} \right)^{1/2} - \frac{\Delta E}{2} = E_{1/2} - \frac{\Delta E}{E}$$

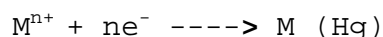
ΔE étant petit, le potentiel du pic est voisin du potentiel de demi vague polarographique $E_{1/2}$.

La hauteur du pic est :

$$(\delta_i)_{\max} = \frac{nFAD^{1/2}C_0}{M^{1/2}(t-t')^{1/2}} \frac{(1 - \sigma)}{(1 + \sigma)}$$

En analyse, ce mode de fonctionnement est le plus généralement utilisé, car il donne un max de sensibilité et de résolution.

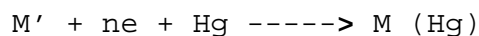
A une électrode de mercure, la réaction de réduction d'un cation métallique s'écrit :



Elle est représentée par l'équation suivante :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln(M^{n+})$$

En présence d'un réactif complexant L en excès par rapport au cation, la réduction sur l'électrode peut s'écrire en notation conditionnelle :



Où M' représente la somme des concentrations des espèces métalliques présentes en solution.

$$[M'] = [M^{n+}] + \Sigma [ML_j]$$

Cette expression peut s'écrire comme suit :

$$[M'] = [M^{n+}] (1 + \Sigma \beta_j [L]^j) \quad \text{avec} \quad \beta_i = \frac{[ML_i]}{[M][L]^i}$$

Le potentiel de l'électrode s'écrit alors :

$$E = E'^0 + \frac{RT}{nF} \ln [M']$$

$$\text{avec } E'^0 = E^0 - \frac{0,06}{n} \log (1 + \Sigma \beta_j [L]^j)$$

Finalement, la différence des potentiels de demi-vague en présence et en l'absence du complexant conduit à :

$$\Delta E_{1/2} = \frac{0,06}{n} \log (1 + \beta_1 [L] + \dots + \beta_i [L]^i)$$

La courbe $\Delta E_{1/2} = f([L])$ est donc constituée d'une série de segments de droites de pente 1,2i si les constantes de stabilité successives sont suffisamment différentes.

Résultats expérimentaux

La relation entre la variation ΔE et les constantes de stabilité devient :

$$\Delta E_{1/2} = E_{1/2} (\text{Cd} + \text{I})$$

$$\Delta E_{1/2} = (RT/2F) \ln (\sum \beta_j [I^-]^j)$$

Les données expérimentales sont représentées sur la figure 1

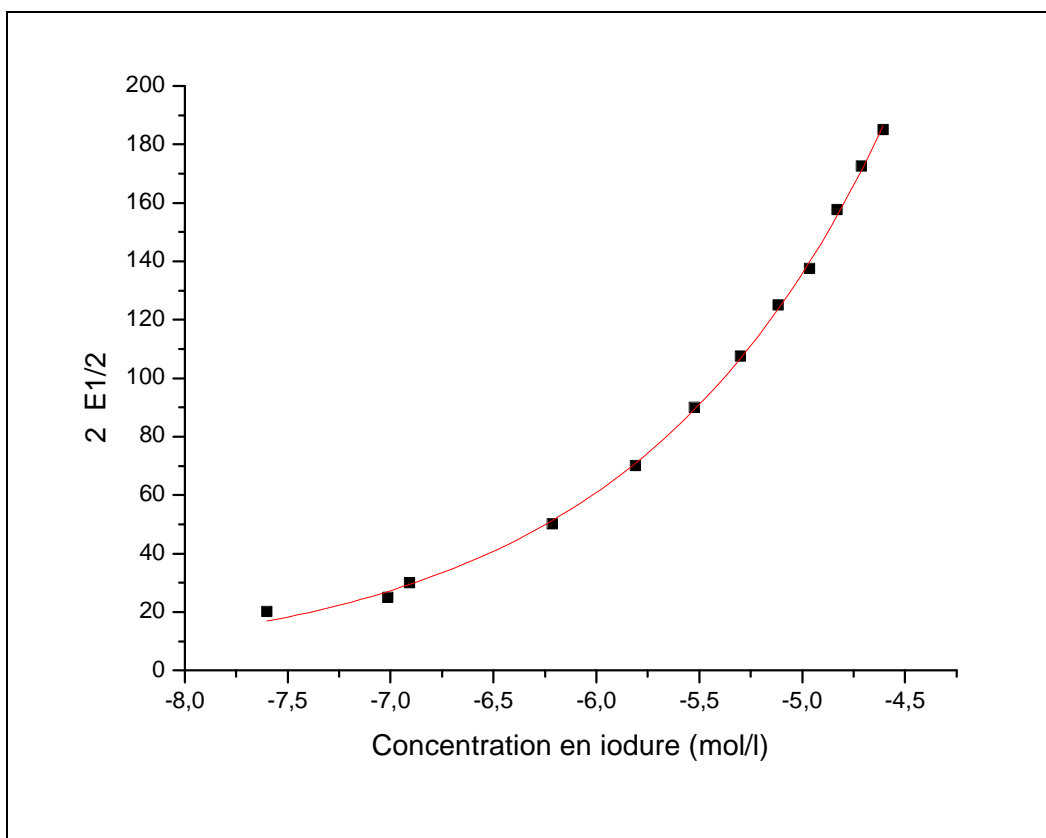


Figure1 : La variation de $E_{1/2}$ avec la concentration de I^-

Des pentes de la figure 1, on ressort que le nombre maximum de coordinaat atteint est 3. En conséquent, le complexe du plus haut degré qui a pu être formé dans $H_3PO_4(5.5M)$ est donc $(CdI_3)^-$.

Les constantes de stabilité ont pu être déterminées [3] par la méthode Deford et Hume [4] et ont pour valeurs successives:

	LogB1	LogB2	logB3
Cd^{2+}	2.69	6.11	9.10

Les valeurs des constantes de stabilité sus mentionnées montrent que le cadmium se complexe parfaitement avec les iodures en milieu phosphorique. Le complexe le plus stable et du plus haut degré atteint dans la gamme de concentration en iodure étudiée est CdI^{3-} .

La mise du cadmium sous forme d'anion complexe CdI_3^- , sera exploitée pour réaliser des transferts de phase sélectifs en vue d'une séparation du cadmium du milieu acide phosphorique.

III. DEFINITION DE L'OPERATION REACTIONNELLE CONSIDEREE.

D'une manière générale, l'exploitation des réactions en solution consiste à réaliser un certain nombre d'opérations chimiques. Par exemple, on peut provoquer par des réactifs chimiques une insolubilisation, opération communément appelée précipitation lorsque l'insoluble est un solide (précipité). Le changement de phase de la substance précipitée est exploité pour l'extraire de la solution et l'empêcher d'intervenir dans la suite du traitement de la solution ainsi épurée. On réalise de cette façon une séparation chimique.

Ainsi, dans cette partie de notre travail, nous décrirons une méthode d'élimination du cadmium de l'acide phosphorique par précipitation. Le changement de phase que constitue la précipitation la rend exploitable comme méthode de choix en vue d'une opération de séparation.

IV. CHOIX DE L'AGENT DE PRECIPITATION.

Nous avons retenu les amines quaternaires comme éventuels agents précipitant le complexe cadmium iodé dans le milieu acide phosphorique. Le choix a été fait à l'issue de plusieurs tentatives où on a été confronté à des contraintes de pH et de force ionique imposés par le milieu.

V. PRECIPITATION DU CADMIUM DANS LES MILIEUX PHOSPHORIQUES.

Dans un premier temps, nous allons considérer l'élimination du cadmium seul à partir des milieux H_3PO_4 synthétiques et dans un deuxième temps, nous traiterons de la précipitation de cet élément dans H_3PO_4 5,5 M synthétique, en présence d'autres espèces susceptibles de jouer un rôle d'interférence quelconque. Par la suite, nous testons notre réactif de précipitation directement dans le milieu acide phosphorique industriel.

V.1 Précipitation du cadmium seul dans le milieu phosphorique synthétique.

Les solutions d'acide phosphorique préparées sont à une concentration de 5,5 M (30% P_2O_5). La concentration de chaque solution en Cd^{2+} (introduit sous forme $3 CdSO_4 \cdot 8H_2O$) est de $5 \cdot 10^{-4}$ M. On ajoute ensuite l'agent de précipitation approprié.

On maintient une agitation modérée. Après un temps t on constate que le précipité apparaît plus vite dans les milieux

concentrés en TBAI et on filtre la solution. Les filtrats recueillis sont ensuite dosés par absorption atomique. Le système d'analyse utilisé est du type A.A. 1475 (CERPHOS) et par ICP-MS.

Pour mener à bien cette étude, nous avons examiné successivement l'influence des paramètres suivants :

- La concentration en agent précipitant, ou $\phi = \frac{[\text{TBAI}]}{[\text{Cd}^{2+}]}$
- Le temps d'agitation
- La co-existence d'autres espèces dans le même milieu
- La température
- La concentration en acide H_3PO_4

Le précipité est récupéré en vue de son identification.

V.1.a. Caractérisation du précipité.

Une analyse du précipité par spectroscopie RMN du proton montre un spectre RMN présentant des signaux correspondants aux protons de l'amine quaternaire.

Par absorption atomique, on a détecté la présence du cadmium dans le précipité après l'avoir attaqué avec HClO_4 à chaud. Il reste à savoir maintenant sous quelle forme le cadmium a-t-il précipité ?

Les iodures sont de très bons complexants du cadmium dans H_3PO_4 conformément à l'étude des complexes iodo-cadmium [2], Très probablement, c'est le complexe $(\text{CdI}_3)^-$ qui s'est formé. Puis ensuite par effet électrostatique, ce complexe anionique

se combine avec le cation ammonium pour donner naissance au précipité CdI_3TBA .

En effet, la structure de paire d'ions est une caractéristique couramment connue pour les amines quaternaires.

D'autre part, on a fait subir à ce produit un dosage centésimal de l'azote par la méthode Kjeldahl. L'analyse de l'échantillon a donné une teneur en azote de 1,62%, qui est très proche de la valeur théorique 1,9% correspondante au composé CdI_3TBA .

V.1.b. Influence de la concentration en agent précipitant

Dans ces expériences on maintient la concentration du cadmium constante et on fait varier celle de TBAI pour des rapports de 2, 3, 4, 6, et 9. Les résultats d'élimination obtenus sont présentés ci-après.

Tableau 1: Influence de la concentration en Cd et TBAI sur la précipitation du cadmium dans H_3PO_4

$[\text{TBAI}] / [\text{Cd}^{2+}]$	% Cd éliminé
2	33
3	54
4	68
6	78
9	96

On remarque que le rendement de précipitation augmente avec la concentration en TBAI.

V.1.c. Influence du temps d'agitation

Pour un rapport de concentration $\phi = 8$ la variation du temps d'agitation entre 20 et 40 minutes montre clairement qu'au bout d'une demi-heure la quantité du cadmium restant dans l'acide devient invariable.

V.1.d. Influence d'autres espèces sur la précipitation du cadmium.

Pour nous approcher plus des conditions industrielles, on a jugé intéressant de voir l'influence de quelques additifs sur la précipitation du cadmium.

L'ensemble des résultats est regroupé dans le tableau 2.

Tableau 2: Influence de quelques espèces sur la précipitation du cadmium dans H_3PO_4 5,5M [TBAI] = $2 \cdot 10^{-3}$ M

Elément présent	% Cd éliminé
Cd seul	78
Cd + Cu	68
Cd + Fe(II)	68
Cd + Fe(III)	67
Cd + Al + K	64
Cd + Ag	70
Cd + Ca	72
Cd + Mg	70
Cd + tous ces éléments	80

La légère diminution du pourcentage d'épuration peut être expliquée par l'intervention des réactions secondaires.

En effet, la complexation par les iodures intéressent aussi d'autres éléments aussi présents dans l'acide tel que le Cuivre et l'Argent [3].

V.2. Précipitation du cadmium dans l'acide phosphorique industriel.

Les études ont porté sur l'acide phosphorique Y₂ résultant de l'attaque acide des phosphates marocains de Youssoufia. Cet acide Y₂ titre :

Tableau 3 : Composition de l'acide Y₂ de Youssoufia

P ₂ O ₅	29,24	%
CaO	0,07	%
MgO	0,38	%
Na ₂ O	0,07	%
K ₂ O	0,4	%
Fe ₂ O ₃	0,17	%
Al ₂ O ₃	0,03	%
SiO ₂	0,23	%
F ⁻	0,50	%
SO ₃	1,71	%
Cd	36	ppm
Cu	4	ppm
As	7	ppm
V	222	ppm
Cr	24	ppm

Un certain nombre de tests d'orientation réalisés sur ces solutions industrielles nous ont permis de montrer l'efficacité du procédé.

V.2.a. Influence de la concentration de TBAI

Comme dans le cas de l'acide phosphorique synthétique, le réactif TBAI est ajouté à des solutions d'acide industriel à des concentrations telles que le rapport :

$$\phi = I^-/Cd^{2+} = 6 ; 8 ; 10 ; 12$$

30% P ₂ O ₅ ϕ	% Rdt à 20°C
6	26
8	66
10	92
12	98,5

Le rendement de précipitation augmente avec la concentration en iodure c'est la loi classique de la précipitation.

V.2.b. Etude cinétique d'agitation

α) Influence du temps d'agitation

Un temps nécessaire de 30 minutes est apparu optimum pour la précipitation du cadmium dans le milieu acide phosphorique industriel.

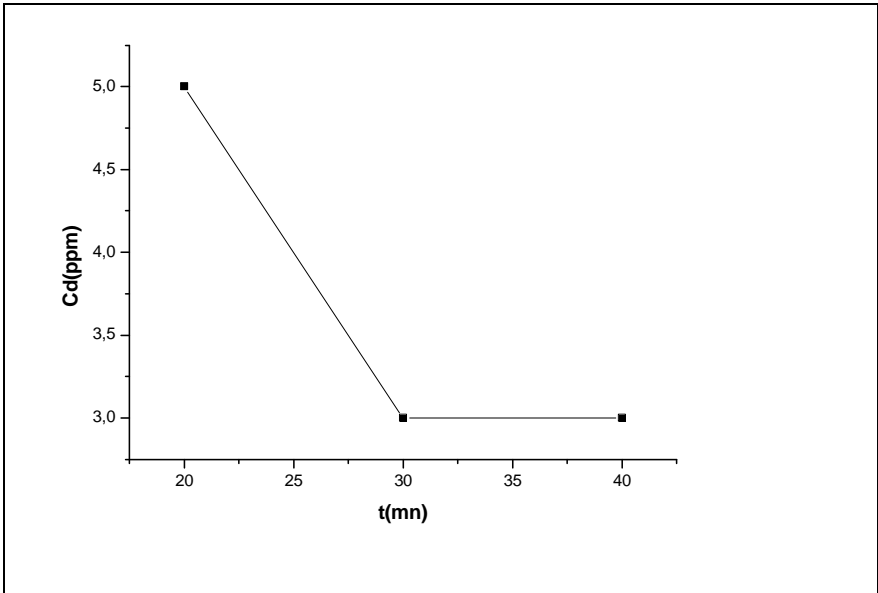


Figure 2 : influence du temps d'agitation sur la précipitation

β) Influence de la vitesse d'agitation

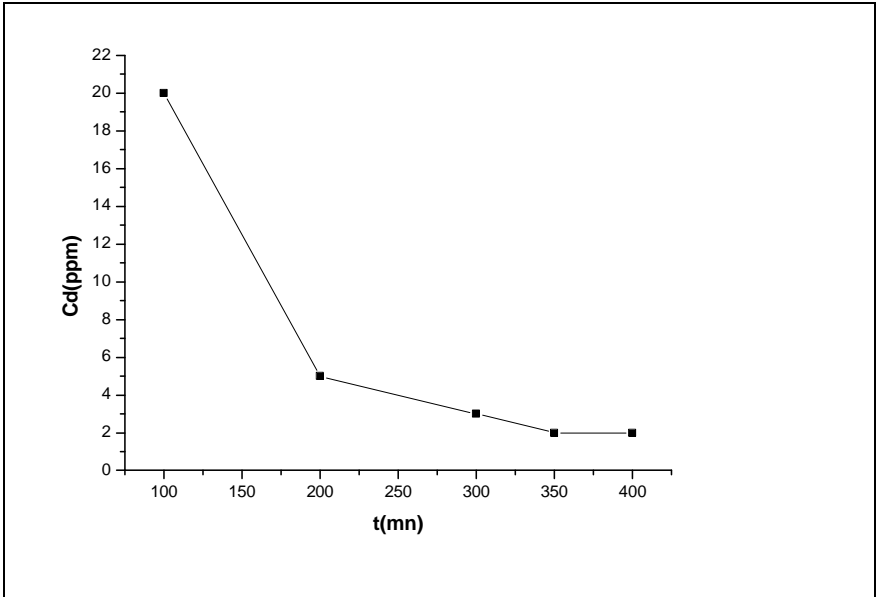


Figure3 : évolution de la précipitation avec la vitesse d'agitation.

Une vitesse d'agitation de 350tr/mn est apparue optimale pour la précipitation du cadmium de l'acide phosphorique dans les conditions étudiés.

V.2.c. Influence de l'agent complexant et de l'agent précipitant séparément.

Pour ce faire, nous avons procédé par addition de deux réactifs dont l'un fournit l'agent complexant en l'occurrence l'iodure, l'autre comprend la partie aminée capable de précipiter l'entité cadmium-Ligand. Des essais réalisés sur les solutions industrielles nous ont permis de montrer l'influence de chacun des deux paramètres.

α) Influence de l'agent complexant.

Dans des solutions d'acide phosphorique industriel Y₂30 %, la précipitation est réalisée en ajoutant :

- a) KI (contenant l'agent complexant I⁻)
- b) TBABr (contenant l'agent de précipitation R₄N⁺)
- c) La concentration en TBA est fixée à 6.610⁻⁴M et on fait varier celle de I⁻.

Les résultats sont reportés dans le tableau suivant :

Tableau 4 : Influence de la concentration en iodure sur la précipitation.

[I ⁻]/ [Cd ²⁺]	3	4,5	6	7,5	10
% Cd éliminé	10	24	51	60	78

Le rendement d'élimination augmente avec la concentration en iodure, ce qui favorise la formation du complexe .

β) Influence de l'agent de précipitation :

L'expérience est toujours effectuée dans des solutions d'acide phosphorique Y_2 .On fixe cette fois ci la concentration en iodure à $2.4 \cdot 10^{-3}$ M.

La précipitation est réalisée pour deux concentrations en TBA:

a) 3 fois celle du cadmium avec un rendement d'épuration de 66%

b) 3,75 fois celle du cadmium avec un rendement d'épuration de 77 %. Là encore, le rendement augmente avec la concentration; c'est la règle classique de la précipitation.

v.2.d. Influence de la température :

Comme l'acide phosphorique industriel est généralement produit à des températures de l'ordre de 70°C , on s'est proposé de faire des essais encadrant cette température.

Pour un rapport de concentration $\phi = 8$, la variation de la température de 60 à 80°C a conduit aux résultats suivants :

T ($^\circ\text{C}$)	60	70	80
R (%)	93	93	90

30% P ₂ O ₅ φ	% Rdt à 60°C
6	73
8	93
10	96,66
12	99

On conclut que l'élévation de la température n'affecte pas la qualité sélective du procédé.

V.2.e. Influence de la concentration en acide phosphorique

L'acide 30% peut subir une concentration pour en fabriquer de l'acide 54% P₂O₅.

Des essais sur l'acide 54% P₂O₅ à des températures de 60,70 et 80 ont été réalisées pour un rapport [TBAI]/[Cd²⁺] égale à 8.

Tableau : Elimination du cadmium de l'acide phosphorique industriel 54%

T (°C)	60	70	80
R (%)	93	92	93

Ceci peut s'expliquer par le fait que la stabilité du complexe augmente avec la concentration en acide.

Conclusion

Le procédé de précipitation proposé est simple, unitaire et n'exige aucun traitement préalable de l'acide.

Il permet :

- _ une épuration très efficace (97%)
- _ une grande sélectivité pour le cadmium
- _ une consommation modérée du réactif
- _ une durée d'agitation d'une demi-heure (dans la littérature les procédés de précipitation sont longs et exigent une dizaine d'heures pour obtenir une précipitation efficace).
- _ une facilité de mise en œuvre et un faible coût du matériels.
- _ une efficacité même à hautes températures.
- _ une performance aussi dans l'acide concentré 54%

Le précipité obtenu est identifié comme étant CdI_3TBA

CHAPITRE II

EXTRACTION DU CADMIUM PAR L'ACIDE ALKYLTHIOPHOSPHINIQUE

Selon la théorie acide Base « Hard-Soft » [5], la complexation d'un acide de Lewis, comme Ni(II), Cu(II), Co(II) ou Zn(II) avec une base de Lewis se fait avec sélectivité. L'atome donneur des bases communes de Lewis ont une électronégativité qui croit dans l'ordre $S < Br < N < Cl < O < F$.

La substitution par les sulfures des organophosphoriques a été bénéfique pour l'extraction de ces ions métalliques. L'extraction par solvant de plusieurs acides par une variété d'organophosphoriques thiosubstitués a été réalisée en analytique et dans des applications hydro métallurgiques.

Handly et Dean ont utilisé les trialkylthiophosphates pour l'extraction d'un nombre de métaux de H_2SO_4 et HCl [6], un acide dialkyl thiophosphorique [7] et des acides dialkyl-dithiophosphoriques [8]. Les acides dialkyldithiophosphorique pour l'extraction d'uranium et du rhénium [9,10], et du $Hg(II)$ [11].

On note plusieurs études sur l'extraction du cadmium mais surtout des conditions légèrement acides. Cependant, dans la plupart des procédés industriels le cadmium se trouve dans des solutions acides à pH inférieur à 2.

Ces dernières années, deux nouveaux composés organo phosphiniques sont apparus sous les noms commerciaux Cyanex 302 et Cyanex 301. Ce sont respectivement les acides mono et di-thioalkylphosphiniques. La substitution de l'atome d'oxygène dans le composé analogue Cyanex 272 (acide alkylphosphorique) par le soufre fait que l'extraction pourrait se faire à pH faible.

Les premières applications de ces extractions on été reportées : Rickelton et al [12], comparaient la sélectivité du Cyanex272, Cyanex 302 et le Cyanex 301 pour le Zinc dans des solutions sulfates. Sole et al [13] ont étudié la caractérisation de ces produits commerciaux et leur capacité d'extraction de quelques ions métalliques (Fe, Zn, Cu, Co, et Ni). Tait [14] a étudié l'extraction de quelques ions métalliques par un mélange d'extractants cyanex 301 et cyanex 302 avec Aliquat 336. Le cyanex 301 a été aussi utilisé pour extraire l'Indium(III) [15].

L'extraction par solvant du Sb(III), Bi(III), Pb(III) et Sn(IV) avec le cyanex 301 a été reportée par Facon et al [16].

Dans l'acide phosphorique, l'utilisation de l'acide diorganyldithiophosphonique a été reporté par Tjioe et al [17].

Almela et al ont montré que le cadmium peut être extrait de l'acide phosphorique par ce composé dans le kérosène [18].

Sur des résines échangeuses d'ions macro réticulés avec des groupements cyanex, Kabay et al[19] ont éliminé le cadmium de l'acide phosphorique.

Plus récemment, Menoyo et al [20] ont utilisé un gel d'alginate renferment du cyanex pour l'élimination du cadmium et du cuivre de l'acide phosphorique.

Dans ce travail, nous présenterons une nouvelle façon d'utiliser ce produit cyanex pour extraire le cadmium du milieu phosphorique synthétique et industriel.

Le cadmium est extrait de l'acide phosphorique sans traitement préalable et sous sa forme cationique Cd^{2+} .

I. IDENTIFICATION DU REACTIF

I.1. Choix de l'agent extractant

L'agent thioalkyl phosphinique retenu est celui commercialisé sous le nom cyanex 302. C'est une composition de plusieurs produits dont le pourcentage est représenté dans le tableau 1.

Tableau 1 : Composition du cyanex 302

Extractant concentration (%)	espèces
Cyanex 302	
78-80	R_2PSOH
10-12	R_3PO
2-3	R_2PO_2H
2	R_2PS_2H
~ 8	Inconnus

Le cyanex 302 fait partie des extractants introduits récemment dans le commerce par America Cyanamid (Cytex industries).

Les formules structurales et les propriétés physiques sont rassemblées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Structure et propriétés des extractants.

* R : groupe 2,4,4-trimethylpentyl.

Extractant	Formule*	Pka dans H ₂ O	Densité (Kg m ⁻³)	Viscosité (Kg m ⁻¹ s ⁻¹)	Masse Molaire	Solubilité Aqueuse (mg L ⁻¹)
Cyanex 272	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}_2\text{POH} \end{array}$	6,37	910	14,2	290	38
Cyanex 302	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{R}_2\text{POH} \end{array}$	5,63	930	19,5	306	3
Cyanex 301	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{R}_2\text{PSH} \end{array}$	2,61	950	7,8	322	7

I.2. Effet de l'acidité du milieu sur la stabilité du cyanex.

Pour mieux interpréter les résultats de l'étude quantitative de l'extraction du cadmium par le cyanex en milieu acide phosphorique, il est nécessaire d'évaluer l'effet de l'acidité sur la stabilité du cyanex dans ce milieu.

La stabilité hydraulique a été vérifiée par Cyanamid cytec[21]. Un solvant contenant le cyanex 302 est mis en

contact de 300g/l H₂SO₄ à 50°C avec un condenseur pour éviter les pertes par évaporation. Des échantillons prélevés périodiquement sont ensuite analysés par chromatographie à gaz. Les résultats ont montré une stabilité du cyanex pendant 640 heures. Aucune dégradation n'a été observée.

Interaction cadmium cyanex

Pour avoir une idée sur la stabilité du complexe du cadmium avec les acides thiophosphiniques, il importe de savoir si l'ion cadmium est plus au moins réactif lorsqu'on est en milieu concentré en acide. La question se pose de la même manière pour l'acide thiophosphinique, la réponse à ces questions permet de prévoir comment évolue la quantitativité des réactions d'extraction.

D'après les mesures électrochimiques [22], il est possible de mesurer la variation de solvation des ions Mⁿ⁺ du solvant de référence, l'eau pure, aux milieux concentrés en acide, par le terme $\log \gamma_{M^{n+}}^t(H_2O \longrightarrow H_3PO_4)$.

La grandeur $\gamma_{M^{n+}}^t(H_2O \longrightarrow H_3PO_4)$ étant le coefficient d'activité de transfert de solvation de l'ion Mⁿ⁺. Récemment Almela et al [23] ont déterminé les coefficient d'activité en utilisant la théorie de Bromley dont l'expression générale est :

$$\text{Log } \gamma_M = \frac{-AZ_m^2 I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + \Sigma \frac{^{\circ}B_{MX}([Z_M] + [Z_X])^{2mx}}{4}$$

Avec A : constante de Debye Hückel (0,5109 Kg^{1/2}mol^{-1/2})

Z_m et Z_x : charges des anions et des cations

I représente la force ionique

$${}^{\circ}B_{MX} = \frac{(0,06 + 0,6 B_{MX}) [Z_M Z_X]}{1,5 I} + B_{MX}$$

$$\left(1 + \frac{1,5 I}{[Z_M Z_X]}\right)^2$$

Avec B_{MX} paramètre d'interaction de Bromley entre M^+ et X^-
 Les paramètres $B(\text{CdH}_2\text{PO}_4)$ et $B(\text{CdH}_2\text{P}_2\text{O}_8)$ ont été estimés pour
 des valeurs successive de 0,0396 et 0,219.

De ceci découle le fait que le cadmium présente un
 coefficient d'activité qui augmente avec l'acidité et
 notamment au-delà de 3M.

Donc l'ion Cd^{2+} est de plus en plus réactif. Et vu la
 stabilité et le caractère basique de Brönsted de notre
 réactif, on entame l'étude de l'extraction du cadmium par le
 cyanex dans le milieu phosphorique.

II. EXTRACTION DU CADMIUM DU MILIEU PHOSPHORIQUE SYNTHETIQUE

II-A CONDITIONS HYDRODYNAMIQUES

1. Influence du mode et du temps d'agitation

Plusieurs essais ont été réalisés en utilisant comme
 mode d'agitation : la turbine, l'agitation mécanique avec tige
 ou l'agitation vibrationnelle.

Avec une agitation forte (25 000 tr/mn) à l'aide d'une
 turbine, l'équilibre ne nécessite que 2mn pour qu'il soit
 atteint.

Par contre, pour une agitation vibrationnelle, un temps
 de 10mn est nécessaire, alors que pour une agitation à l'aide
 d'une tige un temps de 20 mn est atteint.

Dans toutes les opérations, un passage à la centrifugeuse est effectué. Les échantillons sont ensuite filtrés.

Le tableau suivant regroupe les résultats qui montrent l'influence du mode d'agitation sur le temps d'extraction.

	Turbine	Vibrationnelle	Tige
Temps d'agitation mn	2	10	20

Le composé extrait résulte de l'association des deux espèces (cadmium et cyanex). L'interaction entre ces deux entités dépend, d'une part, de leur affinité intrinsèque et d'autre part, des effets de solvants.

2. Influence du temps d'agitation

Les tests de base ont montré que le temps d'extraction est très rapide (2 à 15mm). Les principaux paramètres qui ont fait l'objet de cette étude sont : la concentration en cyanex, la concentration en acide et la température.

3. Influence de la concentration en H_3PO_4

L'acide phosphorique industriel est à (30% P_2O_5), (H_3PO_4 5,5M) ou à 54% P_2O_5 (H_3PO_4 11,5 M). Des essais ont été alors réalisés sur des solutions synthétiques $H_3 PO_4$ à différentes concentrations (voir tableau 3).

Tableau 3 : Variation du rendement d'extraction avec la concentration en acide([cyanex]= 600ppm).

%P ₂ O ₅	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
% R	87	74	73	74	75	65	70	73	75	80	75	73

Ces résultats confirment la bonne stabilité du réactif dans tous les milieux phosphoriques et par la suite sa performance.

4. Effet de la concentration en cyanex

Nous avons mené des essais de extraction des ions Cd²⁺ par le cyanex dans des solutions d'acide phosphorique prises à différentes concentrations en P₂O₅ [5% - 60%]. Ces solutions renferment Cd²⁺ à la concentration de 36 ppm. Le cyanex est introduit dans le mélange réactionnel à 600 et 1400 ppm.

Après un temps d'agitation, les solutions sont filtrées puis analysées en vue de déterminer les quantités de cadmium restantes en solution.

Tableau 4 : Variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration en acide phosphorique et en cyanex.

%P ₂ O ₅	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
% R (1400pp)	93	95	95	95	94	94	89	88	90	85	90	90
% R 600ppm en cyanex	87	74	73	74	75	65	70	73	75	80	75	73

Il en ressort une amélioration du rendement d'extraction et ceci pour toutes les concentrations en acide envisagées.

Influence de la température :

Généralement, l'acide phosphorique industriel sort des installations de production à une température de l'ordre de 60°C. Il serait donc intéressant de voir si en fonction de la température, l'agent extractant garde son efficacité. Le tableau 3 donne les résultats obtenus pour des solutions d'acide phosphorique à différentes températures.

Acide phosphorique Industriel 30%

[Cy]ppm	1200	1400	1600
% R (T=20°C)	66	73	80
% R (T=50°C)	70	70	80

Ce tableau fait apparaître qu'une élévation de température n'affecte pas l'efficacité du réactif. L'acide phosphorique industriel peut être traité tel qu'il sort des installations de production sans avoir à être refroidi.

Acide phosphorique Industriel 54%

Les essais ont été réalisés avec trois concentrations en cyanex et à la température de 70°C

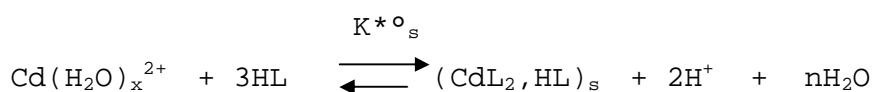
[Cy]ppm	1200	1400	1600
T=50°C			
%R	70	70	80

Le réactif Cyanex reste aussi efficace pour extraire le cadmium malgré la complexité du milieu acide phosphorique concentré 54%et encore plus à haute température.

II-B. MODELISATION ET ANALYSE DES PHENOMENES MIS EN ŒUVRE LORS DE L'EXTRACTION DU CADMIUM-CYANEX EN MILIEU ACIDE PHOSPHORIQUE

Il a été montré par Almela et al [22] dans le cas de l'extraction liq-liq du cadmium par le cyanex 302, que l'action de l'eau doit-être prise en compte quand la solution aqueuse est concentrée en électrolyte.

Ainsi l'équilibre précédent sera réécrit comme suit :



$$\text{Avec: } K^{\circ}_s = (\text{H}^+)^2 (\text{H}_2\text{O}) / (\text{Cd}^{2+}) (\text{HL})^3$$

Où n représente le nombre de molécules d'eau effectivement libérées par l'extraction d'un cation Cd^{2+}

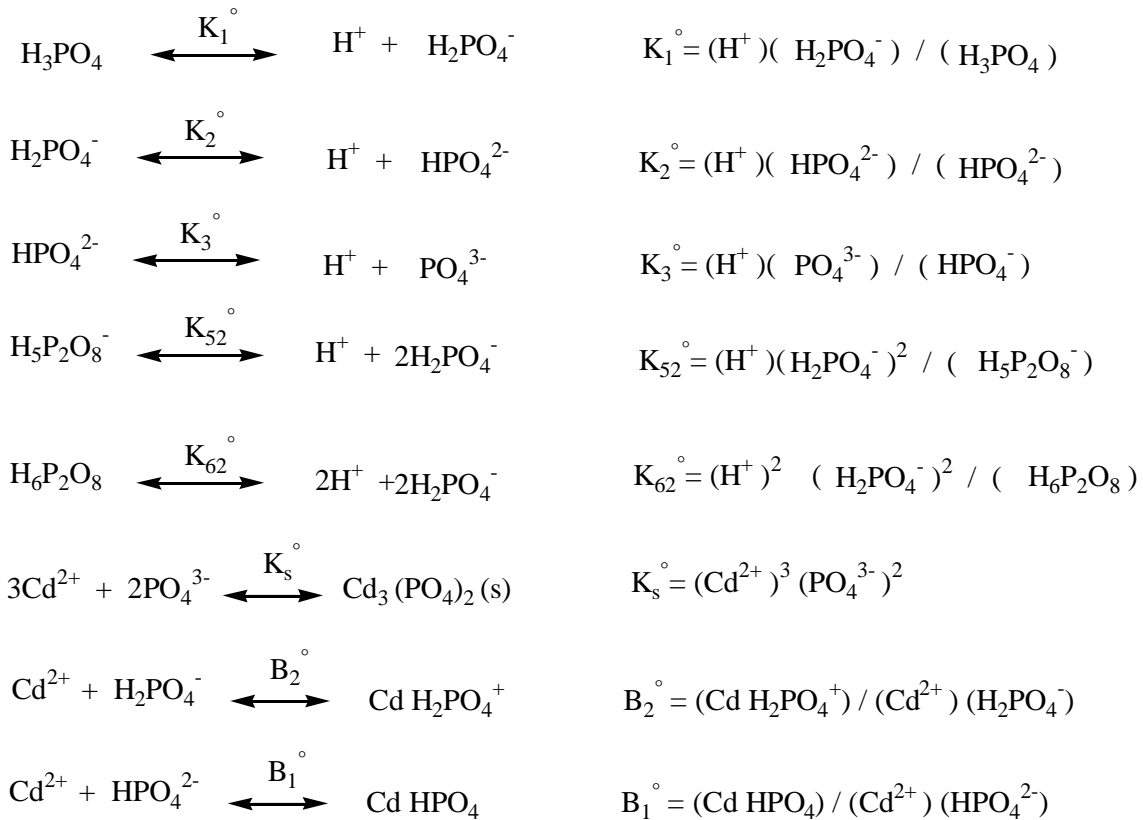
le tracé de $\log K_{\text{ex}} + \log(\gamma_{\text{H}^+} / \gamma_{\text{Cd}^{2+}}) = f(\log(\text{H}_2\text{O}))$ doit-être linéaire si le terme $\overline{(\text{v}_{\text{CdL}_2(\text{HL})} / \text{v}_{\text{HL}}^3)}$ peut-être considéré comme constant (une hypothèse classique largement vérifiée)

$$K_{\text{ex}}^{\circ} = K_{\text{ex}} \left(\frac{\text{v}_{\text{H}^+}^2}{\text{v}_{\text{Cd}^{2+}}} \right) \left(\frac{\overline{\text{v}_{\text{CdL}_2(\text{HL})}}}{\text{v}_{\text{HL}}^3} \right) (\text{H}_2\text{O})^n$$

HL représente le Cyanex 302 [acide bis(2,4,4-triméthylpentyl)thiophosphinique] et le surlignage désigne les espèces en phase organique.

Le tracé de $\log K_{\text{ex}} + \log(\gamma_{\text{H}^+} / \gamma_{\text{Cd}^{2+}}) = f(\log(\text{H}_2\text{O}))$ donne effectivement une droite et sa pente a été trouvée égale à -4, ce qui a conduit les auteurs à conclure que le nombre de molécules d'eau libérées par la réaction est égal 4.

La chimie des mélanges aqueux $\text{Cd}(\text{II})-\text{H}_3\text{PO}_4$ peut-être décrite par l'ensemble des équations suivantes [24 - 26] :



La concentration de cadmium résiduel en solution et son pourcentage d'élimination est :

$$[\text{Cd(II)}]_{\text{résiduel}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_s^\circ [\text{HR}]} \left\{ 1 + B_1^\circ [\text{HPO}_4^{2-}] + B_2^\circ [\text{H}_2\text{PO}_4^-] \right\}$$

Cette équation ne s'applique que si le cadmium commence à précipiter. Pour cela, il est nécessaire de connaître les valeurs des constantes K_s° , B_1 , B_2 .

Des références [23-24], on tire les valeurs successives B_1 et B_2 de 0.0396 et 0.219. Les valeurs de K_{ex} ainsi trouvées varient de 6.81 pour $\text{H}_3\text{PO}_4(0.73\text{M})$ à 8.22 pour $\text{H}_3\text{PO}_4(5.88\text{M})$.

Conclusion

De cette étude, on peut conclure que ce composé thiophosphinique est capable d'extraire le cadmium d'un milieu aussi complexe que l'acide phosphorique et sous toutes les conditions d'acidité connues de ce milieu.

L'élimination du cadmium est réalisée sans avoir recours à un traitement préalable de ces solutions.

La cinétique est très rapide et la performance est meilleure.

Avec cette méthode on a réussi à palier les inconvénients associés à l'art antérieur en ayant recours à un procédé simple et unitaire qui utilise de très faible quantité du réactif.

Le composé cadmium-cyanex peut-être filtré efficacement.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. Boussen, Thèse de 3ème cycle, Rabat (1990).
- [2] A. Ringbon " Les complexes en chimie analytiques.
- [3] R. Boussen, K. Ziat, K. EL Kacemi and S. Belcadi; Sciences Letters, vol 4 (2002).
- [4] Deford et Hume ; J.Am.Chem.Soc., vol 73, p 5321 (1951).
- [5] R.G. Peason., Hard and Daft acid and bases; J.Am.Chem.,vol 25, p 3533 (1963).
- [6] T.H. Handley and J.A. Dean., Trialkylthiophosphates, Anal. Chem., vol 32, p 1878 (1960).
- [7] T.H. Hardley., Di-n-butylphosphorothioic acid as an extractant for metal ions, Anal.Chem., vol 35, p 991 (1963).
- [8] T.H. Hardley and J.A. Dean., O,O'-dialkylphosphorodithioic acid as extractant for metals, Anal.Chem., vol 34, p 1312 (1962).
- [9] M. Curtuis and I. Haiduc., Solvent.extraction of dioxouranium(VI) with dialkylphosphorodithioic acid. Synergistic effect of triphenylphosphine oxide., J.Inorg.Nucl.Chem., vol 43 p 1076 (1981).
- [10] R. Fitoussi and C. Musikas.,Uranium(VI) and ruthenium extraction by dialkyldithiophosphoric acid., Sep.Sci.tehnl., vol 15, p 845 (1980).
- [11] D.Sedvic and G.H. Meider., Solvent extraction of mercury(II) with this phosphorus compounds., J.Inorg.Nucl.Chem., vol 37, p 854 (1972).
- [12] W.A. Rickelton and R.J. Boyle; The selective recovery of Zinc with new thiophosphinic acids- Solvant Extra. Ion Exch., 8 (6) p 783 (1990).
- [13] K.C. Sole and J.B. Hiskey; Solvant Extraction Characteristics of thio substituted organophosphinic acid extractants. Hydrometallurgy, 30 p 345 (1992).
- [14] B.K. Tait; Solvant Extra. Ion Exch., 10 (5) p 799 (1992).

- [15] M. Avila, G. Cote and D. Bauer; *Solvent Extra. Ion Exch.*, 10 (5) p 811 (1992).
- [16] S. Facon, G. Cote and D. Bauer; *Solvent Extra. Ion Exch.*, 9 (5) p 717 (1991).
- [17] T.T. Tjioe, P.F.M. Darville and G.M. Rosmalen; *Solvent Extra. Ion Exch.*, 7 (3) p 435 (1989).
- [18] A. Almela, M.P. Elizalde; *Hydrometallurgy*, 37 p 47 (1995).
- [19] N. Kabay ; N. Gizli ; M. Demircioğlu ; M. Yuksel ; M. Sağlam ; M. Arda ; U. Yuksel ; B. Saha ; M. Streat
Chemical Engineering Communications, Vol 190, p 936 (2003).
- [20] Ocio, Argune; Mijangos, Federico; Elizalde, Maria
Journal of Chemical Technology & Biotechnology, Vol 81, p 1409 (2006).
- [21] Cyanamid Dytex document de fabrication des dyanex.
- [22] A. Almela, M.P. Elizalde and J.M. Gomez; *Fluid Phase Equilibria*; vol 145, n°2, p 301 (1998).
- [23] A. Almela, M.P. Elizalde,; *Fluid Phase Equilibria*; vol 153, p 243 (1998).
- [24] S. Stenström ; Extraction of Cd from phosphoric acid with amines Part III. A thermodynamic extraction model, *Hydrometallurgy*, 18, (1987).
- [25] S. Stenström ; Extraction of Cd from phosphoric acid with amines Part IV. Phosphoric and nitric acid mixtures, *hydrometallurgy* vol 22, p 158 (1989)
- [26] C. Louis and J. Bessière; *Analytical Letters*, vol 13 (A 11) p 937 (1980) water-phosphoric acid media: Electrochemical properties

TROISIEME PARTIE

**PERTRACTION D'URANIUM MOYENNANT UN
REACTEUR A FIBRES CREUSES**

CHAPITRE I

LES FIBRES CREUSES

Dans un environnement économique marqué par une concurrence de plus en plus vive et des systèmes productifs en perpétuelle mutation, l'entreprise doit s'adapter continuellement aux méthodes et techniques qui se créent et faire preuve d'innovation pour pouvoir conquérir de nouveaux marchés. Ainsi, les organismes de recherches se voient confier des responsabilités importantes afin de répondre aux problèmes techniques posés par les industries essentiellement.

Pour ce faire, il est donc tenu de suivre l'évolution des moyens de production et de s'informer régulièrement sur le progrès de la technologie.

I. INTRODUCTION POUR LES FIBRES CREUSES.

I.1. Introduction

Lorsque l'on veut réaliser une opération nouvelle dans une solution fortement concentrée en acide, il est logique de raisonner par analogie en utilisant les solutions diluées comme milieu de comparaison. Dans le domaine des fibres creuses, il est donc naturel de faire appel à des composés organiques qui interviennent dans les opérations d'extraction liquide - liquide.

Le procédé de pertraction consiste en une extraction liquide. La spécificité de cette technique est l'utilisation d'une membrane poreuse pour séparer les deux phases liquides.

Les membranes sont actuellement utilisées sur une large échelle pour produire de l'eau douce à partir d'eau de mer ou d'eau saumâtre, pour traiter des effluents industriels gazeux ou liquides et en récupérer éventuellement les constituants valorisables. Aussi pour fractionner, concentrer, purifier

des solutions macromoléculaires dans les industries alimentaire et pharmaceutiques.

Des caractéristiques communes rendent ces techniques particulièrement séduisantes : elles sont plus rapides, plus efficaces et plus économiques que les procédés conventionnelles, elles permettent de traiter des constituants thermosensibles ou thermodégradables sans altérer leurs qualités physico-chimiques, biochimiques ou organoleptiques (avantages particulièrement importants pour les industries relevant de la biotechnologie ou dans le domaine médical) [1].

L'élément le plus important est bien sûr la membrane elle-même. Une membrane perméselective est une interphase séparant deux milieux et contrôlant le transport des constituants d'une manière spécifique. Le terme membrane inclut une grande variété de matériaux et de structures.

I.2. Historique :

L'utilisation des membranes remonte très loin si l'on songe que la plupart des techniques alimentaires traditionnelles (épuration, fermentation, conservation) utilisaient des emballages ou récipients aux parois semi-perméables en matériaux naturels d'origine végétale (bois, feuilles, liège) ou animales (cuirs et peaux) ou encore artificiels (terre cuite ou céramique).

Les premières allusions connues aux phénomènes membranaires ne remontent cependant qu'au dix-huitième siècle.

Le tableau 1 résume les principales étapes de cette histoire [1]:

Tableau 1 :

Découverte	Auteur (s)	Date
Osmose	Abbé A.NOLLET	1748
Dialyse, perméation de gaz	T. GRAHAM	1829 - 1866
Loi de la diffusion	A.E . FICK F. RAOULT	1855
Pression osmotique	G . PFEFFER J . VAN'THOFF L. PASTEUR	1860 - 1887
Membrane microporeuse	H . BECHHOLD R . ZSIGMONDY	1880 - 1919
Loi des distribution Des ions	F. G . DONNAN	1911
Théorie de la charge fixe	T. THEORELL K .H . MEYER ET J.F. SIEVERS	1935 - 1936
Hémodialyse	W. J. KOLFF K. H. MEYER	1944
Electrodialyse	et W. STRAUSS W. JUDA	1940 - 1959
Membranes anisotropes, Osmose inverse	S. LOEB et S. SOIURIRAJAN	1960
Module plan-spirolé, fibress creuses		1967 - 1971
Colonne de perméation	J. M THORMAN et S. T. HWANG	1980

La sélectivité, la perméabilité et la durée de vie sont en effet les trois principaux critères de succès d'une membrane.

Les procédés membranaires sont classés en fonction de la taille des particules ou molécules retenues. C'est ce que montre le tableau 2 [2]:

Tableau 2: Caractéristiques des membranes

Procédé membranaire	Mécanisme de séparation	Taille des pores ou distance intermoléculaire A°	Régime de transport
Filtration particulaire	Exclusion de taille	> 50 000	Macropores
Microfiltration	Exclusion de taille	500 - 50 000	Macropores
Ultrafiltration	Exclusion de taille	20 - 50	Mésopores
Nanofiltration	Exclusion de taille	< 20	Micropores
Osmose inverse	Solubilisation / Diffusion	< 5	Moléculaire
Séparation de gaz	Solubilisation / Diffusion	< 5	Moléculaire
Pervaporation / Perméation de vapeur	Solubilisation / Diffusion	< 5	Moléculaire

N.B : Pour les petites particules ou les séparations moléculaires, on utilise un écoulement tangentielle dans lequel le liquide à traiter circule parallèlement à la surface de la membrane.

La figure 1 illustre la différence entre les régimes d'écoulement qui sont utilisés plus souvent pour retenir des grosses particules et ceux utilisés pour retenir les petites particules ou pour la séparation moléculaire.

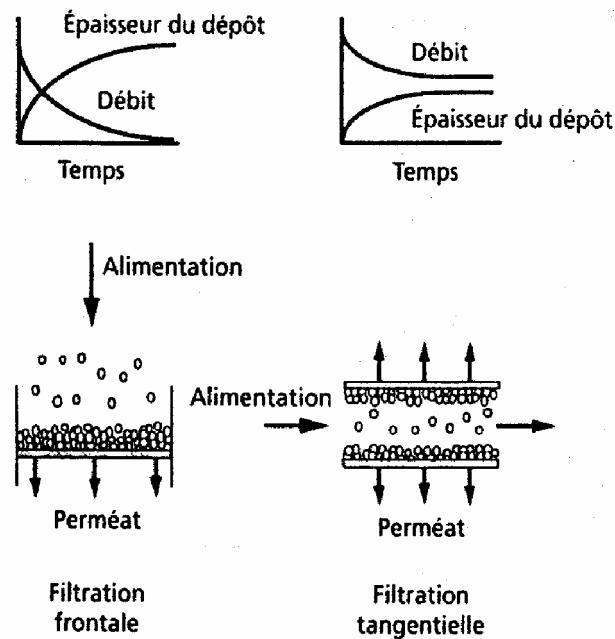


Figure 1 : Différents régimes d'écoulement

Les procédés membranaires peuvent séparer sur une échelle allant des molécules aux particules visibles à l'œil nu. (Voir tableau 2).

II. TECHNIQUES MEMBRANAIRES ET APPLICATIONS

A fin de résoudre de manière rationnelle une séparation, une membrane doit être élaborée à partir d'un matériau choisi en fonction de certains critères, en rapport avec l'opération envisagée. Elle doit ensuite être disposée d'une manière efficace dans un appareil.

II.1. Membranes et modules

En premier lieu, nous discuterons de la nature des membranes utilisées dans l'industrie, puis nous verrons comment elles sont incorporées dans les procédés.

II.1.a. Membranes

Les premières membranes synthétiques étaient constituées de minces films de polymères denses. Les débits de perméation étaient trop faibles et si une différence de pression plus élevée était utilisée pour conduire le perméat à travers le film, ce dernier ne résiste pas aux déchirures et aux déformations.

L'avancée décisive du concept est apparue, dans les années cinquante, avec la fabrication des membranes asymétriques (Sourirajan, 1963). La figure 2 montre quelques types de ces membranes [3].

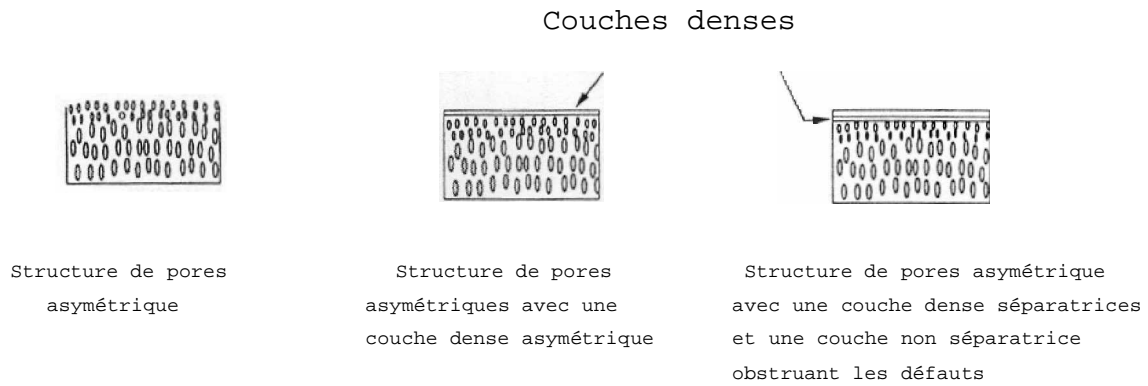


Figure 2 : membranes asymétriques

Ainsi la membrane est conçue assez épaisse pour supporter les forces de pression, mais possède une couche de séparation assez fine pour avoir des débits de perméation acceptables. Le film dense se trouve toujours du côté de la membrane où s'exercent les pressions élevées.

Il existe un grand nombre de polymères, céramiques et d'autres matériaux qui ont été utilisées pour des membranes industrielles dont un sous ensemble est présenté dans le tableau 3.

Tableau 3 : Exemples de matériaux de membranes pour les applications en osmose inverse, ultrafiltration et séparations des gaz.

<u>Polymères</u>
Polyamides aromatiques*
Cellulose régénérée*
Polybenzimidazole et azolone
Polymides*
Polyacrylonitrile et dérivés
Polyacrylonitrile
Dérivés cellulosiques, incluant les acétates, les esters et les nitrates*
<u>Polysulfones*</u>
Poly (diméthyl oxyde)
Poly (vinyl fluorure)
Poly (méthyle méthacrylate)
Polydiméthylsiloxane*
<u>Céramiques</u>
Alumine*
Zircon
Métaux
Palladium et alliages de palladium

Les membranes sont pour la plupart configurées de trois manières :

- 1- Sous forme de longs cylindres (fibres creuses, capillaires et tube).
- 2- Sous forme de feuilles qui sont soit enroulés, soit plans.
- 3- Sous forme de différentes configurations monolithiques.

A.1. Membranes microporeuses

Elles ont une structure solide et comportent des pores dont le diamètre est compris entre 100 nm et 10 μm .

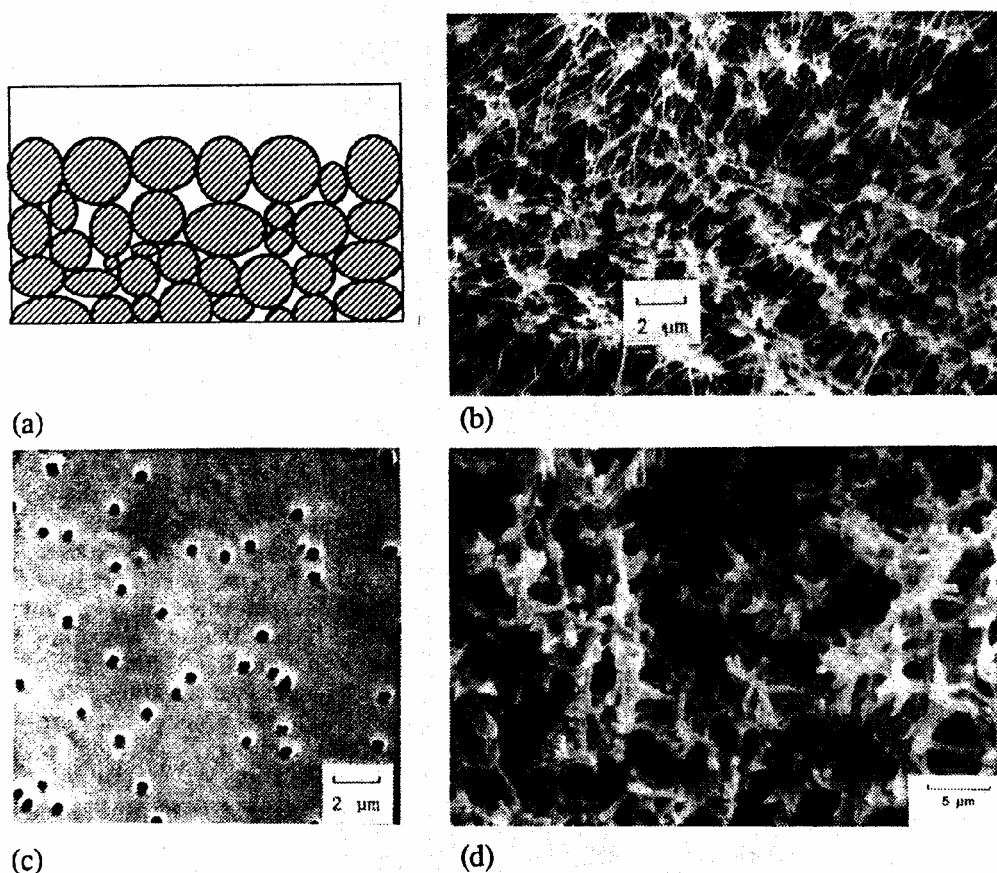


Figure 3 : principaux types de membrane microporeuse.

Les plus classiques sont obtenues par frittage d'une poudre (figure 3a) de céramique, de métal, d'oxydes métalliques, de graphite ou de polymère.

Par étirement normal à la direction de laminage ou d'extrusion de films polymères partiellement cristallisés, on obtient une structure fortement microporeuse (figure 3b).

En soumettant un film de polymère à un flux important de particules à haute énergie, puis à une attaque chimique, il est possible d'y former des cavités cylindriques. Ces membranes sont dites à pores capillaires (figure 3c).

Ces membranes sont utilisées essentiellement en chimie analytique et en microbiologie.

On prépare également des structures microporeuses par attaque chimique sélective de l'un des constituants d'un alliage métallique ou d'un matériau vitreux obtenu par démixtion. Leur haute surface spécifique, rend ces structures intéressantes en séparation par diffusion ou perméation de gaz.

Toutefois, la majeure partie des membranes microporeuses est produite par le procédé d'inversion de phase (figure 3d), selon le quel un polymère dissous dans un solvant approprié est précipité par refroidissement ou par addition d'un non solvant. Ces membranes généralement de structure asymétrique, conviennent à la micro-filtration et pour retenir enzymes et autres micro-organismes destinés à la biotechnologie.

A.2.Caractérisation des membranes microporeuses (anisotropes ou non)

Le transport dans les membranes microporeuses a essentiellement lieu par les vacuoles et dépend principalement de trois propriétés : la porosité ϵ , la densité des pores et l'hétéroporosité.

II.1.b. Conception des modules

Un module est la combinaison des membranes et de la structure qui les entoure.

La mise en œuvre des membranes dans un module doit répondre à un certain nombre d'exigences techniques :

- Conditions adéquates d'écoulement, notamment le long des interfaces membranaires permettant de réduire les couches limites à leur minimum.
 - Surface spécifique d'échange élevée (aire des membranes / volume du module, en m^2 / m^3).
 - Investissement minimal (coût de fabrication, simplicité de mise en œuvre, durée de vie des membranes).
 - Entretien aisé (nettoyage ou remplacement des membranes).
- Dans la pratique, on doit faire un choix parmi quatre types de modules :
- filtre-presse (Fig.4), plan spirale (Fig.5), tubulaire (Fig.6) et fibres creuses.

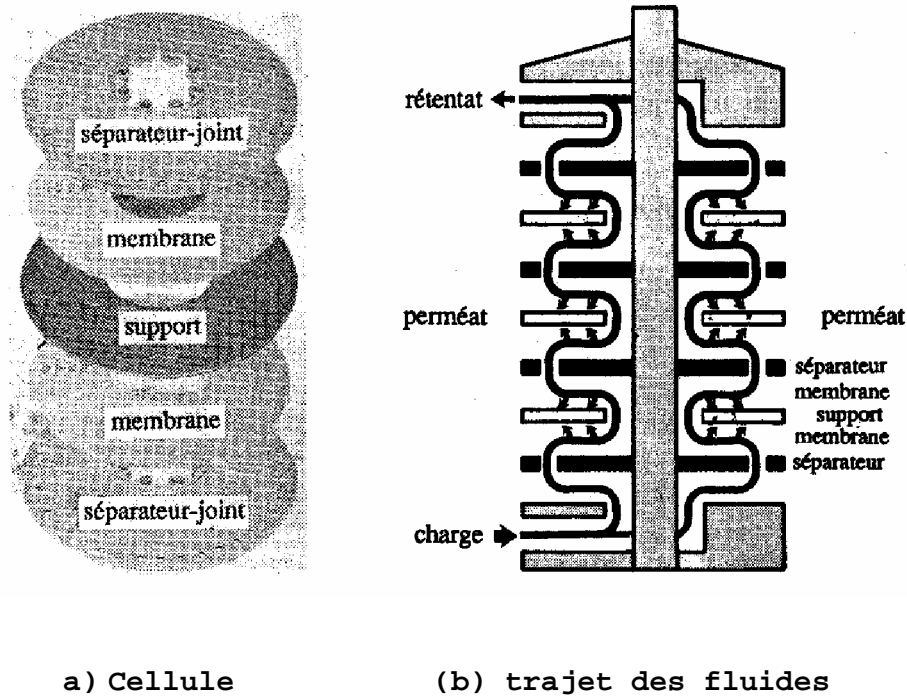


Figure 4 : module filtre-presse d'osmose inverse [4].

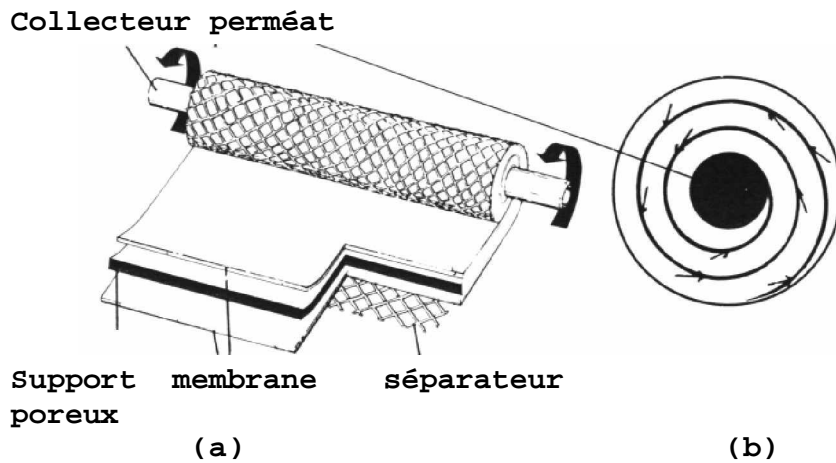


Figure 5 : module plan spiralé d'osmose inverse [4].

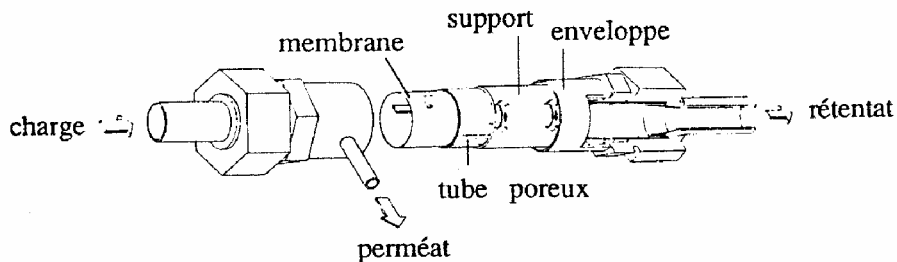


Figure 6 : module tubulaire [5].

B.1. Module à fibres creuses

Le développement des modules à fibres creuses pour une utilisation industrielle a été réalisé par **Dupont** dans les années soixante-dix et par **Monsanto** dans les années quatre-vingt. La technologie de séparation à fibres creuses de **Monsanto Prism** a fourni l'avancée économique qui a conduit aux procédés de récupération de l'hydrogène et de la séparation de l'air.

Le module à fibres creuses est constitué d'une quantité prodigieuse de fibres cylindriques creuses de la taille d'un cheveu assemblées en faisceau. Sa principale caractéristique est son importante surface spécifique qui atteint couramment $10.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ (figure 7).

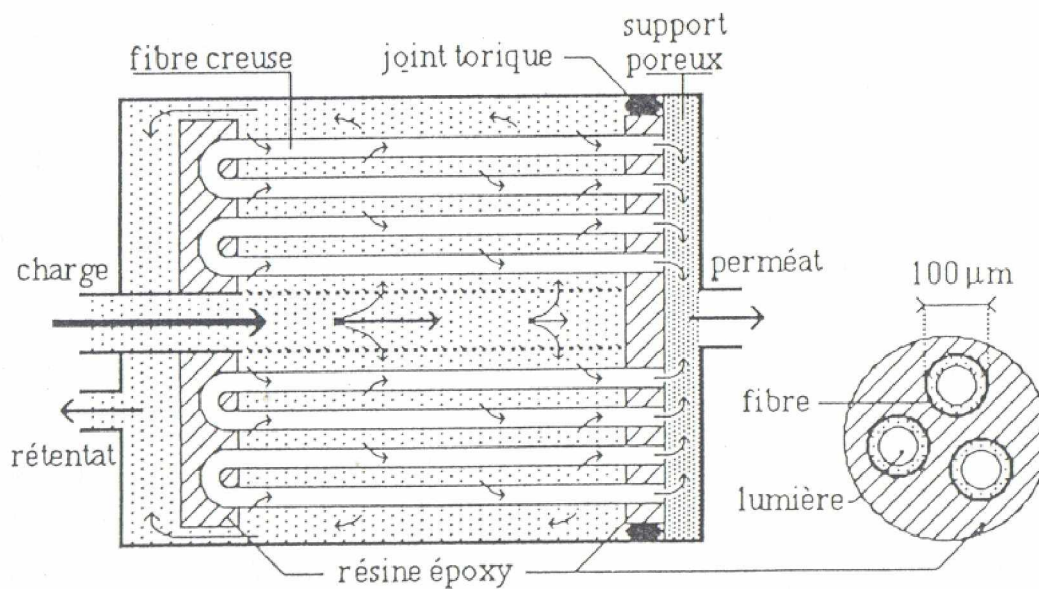
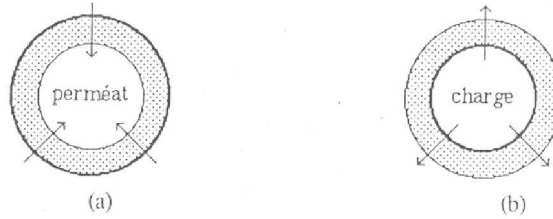


Figure 7 : module à fibres creuses

B.1.1. Propriétés et préparation des fibres creuses

Les fibres creuses sont de petits cylindres creux, d'un diamètre extérieur compris entre 1000 et 50 μm et d'un diamètre inférieur correspondant, compris entre 800 et 25 μm

. Elaborées selon un procédé d'inversion de phase, leur structure est généralement asymétrique, avec une peau dense externe.



(a) à couche dense externe (b) à couche dense interne
 Les flèches indiquent le sens du transport de solvant.

Figure 8: fibres creuses

B.1.2. Surface spécifique d'un module à fibres creuses

La surface totale d'échange **A** d'un module est le produit de la surface d'échange **A** d'une fibre par le nombre **n** de fibres ; **n** est pratiquement égal au rapport de la section du module à celle d'une fibre (au coefficient de remplissage **q** près):

$$Q = n \varnothing_e^2 / \varnothing_M^2 \quad \Rightarrow \quad A = n A_f = q A_f (\varnothing_M / n \varnothing_e)^2$$

\varnothing_e : diamètre externe et \varnothing_M : diamètre du module

Pour une fibre de longueur **Y** à couche externe :

$$A = M \varnothing_e Y$$

La surface spécifique **A**, rapport de la surface totale d'échange **A** au volume

($\pi \varnothing_M^2 Y / 4$) du module, s'exprime par :

$$A = 4 A_f / \varnothing_M^2 Y = 4 q / \varnothing_e \quad (\text{m}^{-1})$$

B.1.3. Résistance d'une fibre creuse à la pression

Comme pour une conduite cylindrique, la résistance à la pression est estimée en écrivant qu'à la limite (éclatement) les forces engendrées par la pression dans la lumière de la fibre sont suffisantes pour la fendre en deux parties dans le sens de la longueur.

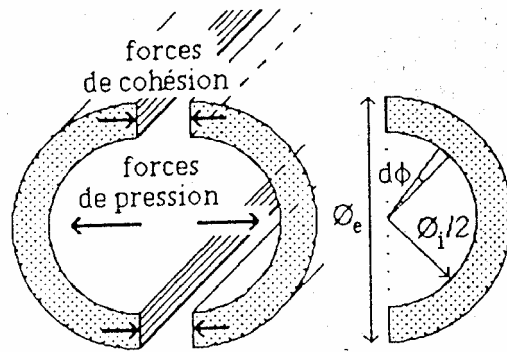


Figure 9 : Résistance d'une fibre creuse à la pression.

B.1.4. Elaboration des fibres creuses

Les fibres creuses sont fabriquées en conduite selon une technique de séparation de phases, par exemple la coagulation par immersion (figure 10).

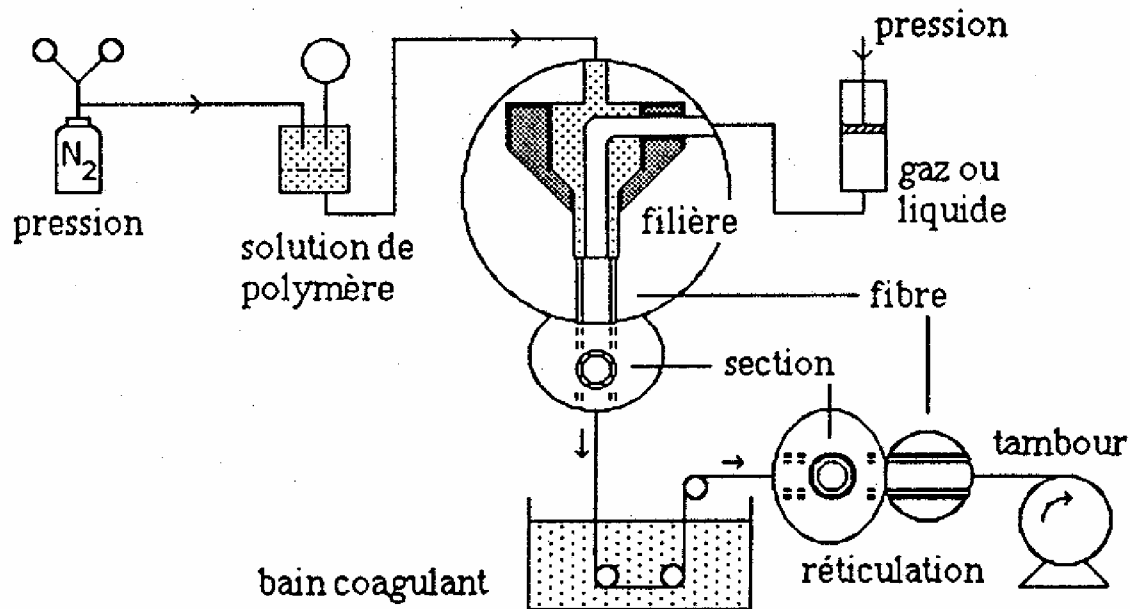


Figure 10 : fabrication des fibres creuses selon le principe de la coagulation par immersion [1].

La solution de polymère dans un solvant volatil est injectée dans la filière, tandis qu'un gaz inerte est introduit sous pression dans un tube coaxial. L'évaporation d'une partie du solvant conduit à une structure gélifiée possédant déjà une certaine cohésion. Il se forme une fibre creuse qui descend sous l'effet de son poids à une vitesse comprise entre $0,2$ et 20 m.s^{-1} , selon sa taille et sa structure. La fibre passe ensuite dans un bain où a lieu la coagulation, qui lui confère une structure plus ou moins asymétrique. La fibre sèche est ensuite enroulée sur un tambour.

La plupart des modules comportent :

- une entrée et deux sorties : osmose inverse, micro- et ultrafiltration, perméation de gaz, pervaporation ;
- deux entrées et deux sorties : dialyse, électrodialyse, perméation de gaz, pervaporation.

La seule considération des propriétés de transport des fibres est cependant insuffisante pour estimer celles d'un module. Cette dernière dépend de la polarisation de concentration et de l'évolution des caractéristiques de la charge dans le sens de l'écoulement.

Dans ce but on se propose d'exprimer les performances globales d'un module à fibres creuses à trois entrées et trois sorties pour la pertraction de l'uranium de l'acide phosphorique.

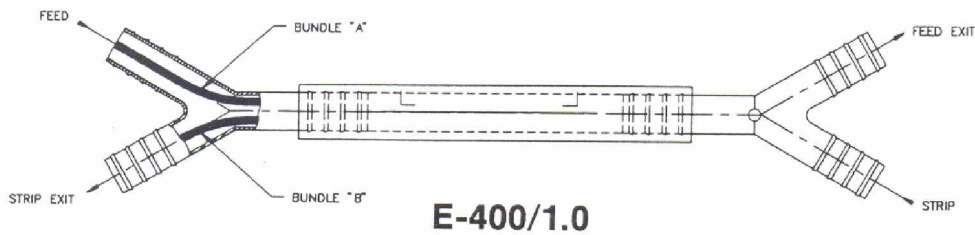


Figure 11 : module à fibres creuses à 3 entrées et 3 sorties

CHAPITRE II

BATCH EXTRACTION DE L'URANIUM PAR LA TRIOCTYLAMINE

I.RECUPERATION DE L'URANIUM

La récupération de l'uranium contenu dans les phosphates naturels, en tant que sous-produit destiné à un usage civil, trouve sa justification dans les points suivants:

- Les phosphates sont des réserves potentiels d'uranium qui peuvent être estimées à environ 15 millions de tonnes U pour les réserves mondiales de phosphates, actuellement connues et exploitables.
- L'uranium dans l'acide phosphorique est rapidement mobilisable. Le délai nécessaire à sa récupération est environ 4 fois plus rapide que celui de l'uranium des gisements classiques, pour lesquels le temps de mise en production est de l'ordre de 4 à 10 ans quand ils sont parfaitement connus.

L'uranium se trouve dans l'acide phosphorique à l'état VI et l'état IV pour les solutions fraîches et surtout à l'état VI pour les vieilles solutions [6].

Dans l'état actuel, on ne peut extraire l'uranium dans des conditions rentables directement à partir du minerai de phosphate mais seulement en association avec la production d'acide phosphorique. Dans les procédés d'extraction, l'uranium est extrait à la valence VI ou IV. La valence IV étant la plus stable, à l'état naturel le métal existe majoritairement sous forme UO^{2+} . L'analyse des résultats obtenus dans la littérature montre la complexité des solutions d'uranium peu acides, neutres ou basiques.

Dans cette partie de ce mémoire, nous allons présenter une étude d'extraction de l'uranium du milieu phosphorique par la tri-n-octylamine dans du Kérosène.

Extraction de l'uranium par procédé de type Batch.

Le procédé Batch consiste à effectuer l'extraction de l'uranium en système fermé. La solution d'acide phosphorique contenant l'uranium est mise en contact de la phase organique contenant l'extractant TOA. Les deux solutions sont soumises à une agitation pendant un certain temps puis dans une seconde étape, elles sont séparées par centrifugation.

Dans les premiers essais, on a remarqué l'apparition d'une troisième phase qui sépare la phase aqueuse et la phase organique.

La formation d'une troisième phase est une des caractéristiques distinctives de la phase organique dans le cas de l'extraction d'anions par des amines. Elle se produit de façon relativement courante dans des systèmes où le diluant est un hydrocarbure aliphatique.

L'ajout d'alcool dans des diluants tels que les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques peut éviter la formation de la troisième phase.

L'extraction de l'uranium en présence du décanol dans la phase organique comme modificateur de phase a donc été étudiée.

II. CINETIQUE DE LA REACTION

Temps d'agitation :

L'opération d'extraction a été réalisée dans plusieurs cellules d'extraction avec des temps d'agitation différents. Après séparation de phase par centrifugation la phase aqueuse est analysée par ICP-AES.

Les différents essais montrent que la cinétique d'extraction est rapide. Elle nécessite environ 15 mn pour que l'équilibre soit établi.

III. ISOTHERME DE LA REACTION

Coefficient de distribution :

L'extraction liquide-liquide est fondée sur l'existence d'un équilibre de distribution d'un soluté entre deux phases liquides non miscibles. En général, l'un des deux liquides est une solution aqueuse chargée de l'espèce à extraire, l'autre est un diluant organique contenant, souvent, un agent extractant. Cet agent chimique réagit avec le soluté et assure son transfert dans la phase organique en améliorant la solubilité du soluté dans la phase organique.

Le processus du transfert du soluté (M) est caractérisé par le rapport :

$$D_M = \frac{[M]_{\text{org}}}{[M]_{\text{aq}}}$$

où $[M]_{org}$ et $[M]_{aq}$ sont respectivement les concentrations analytiques de M dans la phase organique et dans la phase aqueuse.

Il faut noter cependant que l'extractant peut également être considéré comme un soluté qui se distribue entre les deux phases et pour lequel, dans le cas le plus simple, on peut définir une constante de partage qui est le rapport des concentrations analytiques du ligand (L) dans la phase organique et dans la phase aqueuse.

$$P = \frac{[L]_{org}}{[L]_{aq}}$$

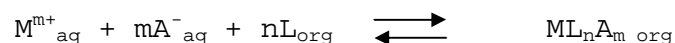
L'extractant utilisé dans ce travail n'est pratiquement pas soluble dans la phase aqueuse, ce qui nous permet de considérer que l'intégralité de la quantité d'extractant introduit dans la phase organique reste dans cette phase au cours de l'extraction notamment à l'équilibre.

IV. TYPES D'EXTRACTION

Le transfert d'un soluté de la phase aqueuse vers une phase organique dans un processus d'extraction s'effectue par l'intermédiaire d'une réaction chimique entre le soluté et l'extractant. Selon la nature chimique de l'extractant et de la réaction chimique, on peut distinguer trois catégories : l'extraction par solvation, l'extraction par échange de cations et l'extraction par échange d'anions.

a) Extraction par solvatation :

Dans l'extraction par solvatation, le soluté (M) réagit avec l'extractant neutre (L) contenant des atomes coordinateurs (oxygène, azote,...). L'extractant peut, partiellement ou totalement, remplacer les molécules d'eau dans la sphère d'hydratation du métal. Le cation extrait est accompagné par un anion (A) dont la nature influe sur l'efficacité de l'extraction. L'équation chimique générale est la suivante :



L'accroissement de la concentration de l'extractant augmente l'extractabilité. De plus, comme le complexe extrait contient l'anion A⁻, l'augmentation de la concentration d'un sel non-extractible de cet anion favorise également l'extraction. Ce phénomène est appelé relargage.

Le phosphate de tributyle (TBP), les éthers-couronnes et les calixarènes comportant des fonctions neutres (cétone, amide, phosphoryle,...) sont des agents extractants neutres.

b) Extraction par échange de cations :

Les molécules organiques qui contiennent des protons acides échangeables sont des extractants acides (échangeurs cationiques). Dans le cas de l'extraction par échange de cations, l'extraction du cation se réalise en échangeant un nombre de molécules d'extractant équivalent à la charge du cation :



La distribution du soluté dépend de l'acidité et de la concentration de l'extractant, de la charge du cation et du pH de la phase aqueuse.

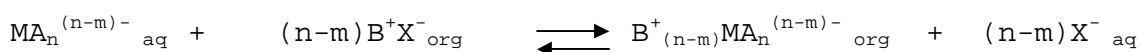
Les éthers-couronnes, les calixarènes et les alkylthio-phosphiniques qui comportent des fonctions acides sont les extractants acides récemment étudiés.

c) Extraction par échange d'anions :

Dans certaines conditions, les cations métalliques forment des espèces anioniques dans la phase aqueuse :



Elles peuvent donc être extraites par un extractant qui possède un anion échangeable (X) avec l'anion contenant le métal. Pour ces systèmes, l'équilibre d'extraction est :



Les sels d'ammonium quaternaire et les amines tertiaires telles que la tri-n-octylamine sont des extractants de type échangeurs anioniques.

V. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN TOA

La concentration en uranium est celle de l'acide phosphorique industriel, on fait alors varier la concentration en TOA. La figure 1 représente l'évolution de la récupération en fonction de la concentration du TOA.

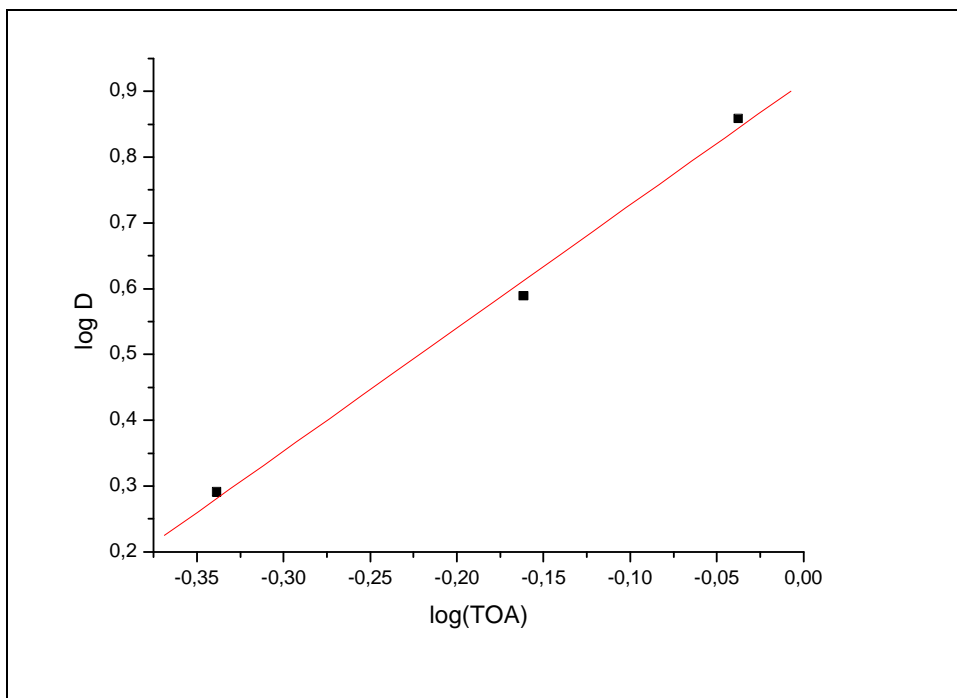


Figure 1 : log D en fonction de log[TOA]

La corrélation des logarithmes des coefficients de distribution de l'uranyle et de la trioctylamine présente une linéarité qui s'exprime par la relation :

$$D = f(K[R_3NH]^P)$$

VI. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN H₃PO₄

L'extraction de l'uranium est réalisée dans le milieu phosphorique H₃PO₄ de concentration allant de 1 à 9M. Elle est quantitative (99%) dans H₃PO₄ (1M) et diminue graduellement pour atteindre un minimum de (0%) pour H₃PO₄ (9M). Cette diminution est peut-être due à une compétition entre l'acide et l'uranium.

Dans le cas de l'extraction de l'acide sulfurique par la trioctylamine (R₃N), Sato a montré que l'ajout d'octanol (ROH)

au benzène favorise l'extraction de l'espèce SO_4^{-2} sous forme $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{SO}_4\cdot 2\text{R}'\text{OH}$.

- Par analogie, on peut penser que le décanol favorise l'extraction de PO_4^{3-} à des concentrations en H_3PO_4 élevées.

L'analyse de nos données expérimentales est illustrée par la représentation $\log D$ en fonction de $\log[\text{H}_3\text{PO}_4]$.

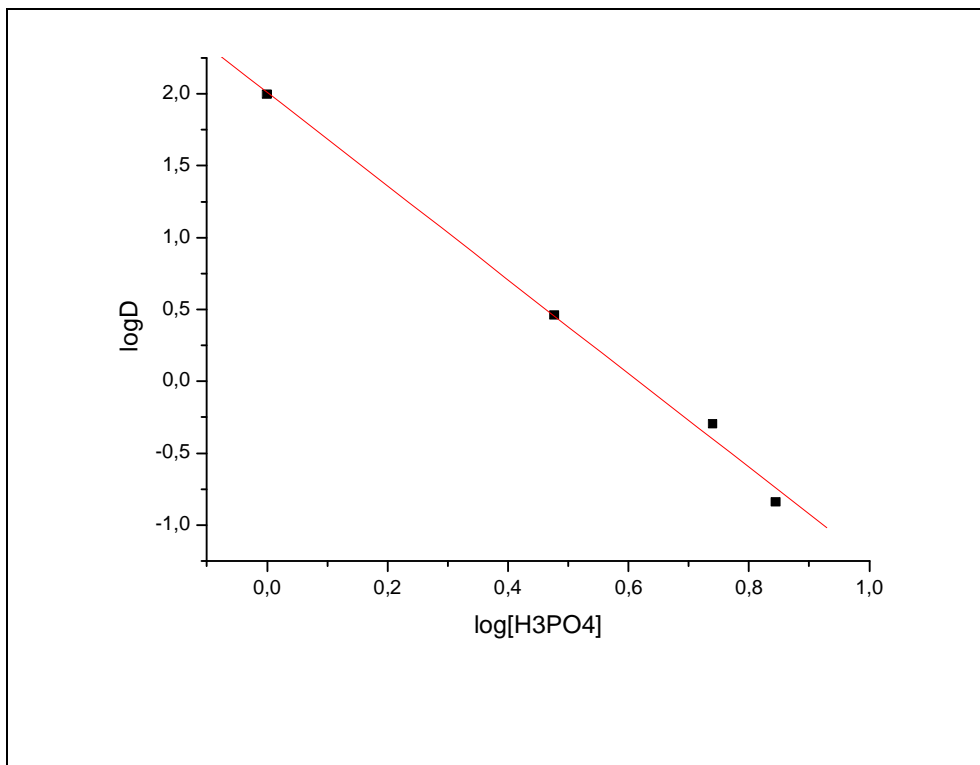


Figure 2: $\log D$ en fonction de $\log[\text{H}_3\text{PO}_4]$

C'est une variation linéaire avec une pente de $-3,2$.

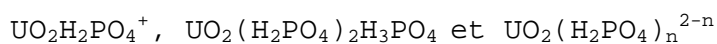
D'autant plus, la représentation $\log D$ en fonction de $\log[\text{TOA}]$ présente une pente égale à 1,9. Ceci nous permet de proposer la corrélation suivante :

$$D = f(K_{\text{ex}}[\text{R}_3\text{NH}]^p[\text{H}_3\text{PO}_4]^q)$$

Avec: $p = 2$ et $q = -3$

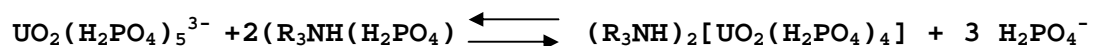
Modèle d'extraction

D'après Bunnus et al [7], les complexes d'uranium dans le milieu phosphorique dépendent de la concentration de H_3PO_4 et peuvent être chargés ou neutres.



Par électrophorèse, Jdid [6] a montré que l'uranium VI donne des complexes anioniques dans l'acide phosphorique concentré

En adoptant le modèle proposé par BEHERA et al [8] pour l'extraction du Mo(VI) par Alamine 310, et sachant que la TOA est un échangeur anionique, l'extraction de l'uranium par la TOA pourrait se faire selon le mécanisme suivant:



Isotherme de distribution

Expériences d'équilibre

L'isotherme d'équilibre d'extraction a été déterminée pour la concentration en TOA de 30v/v % dans le Kérosène et le

3-décanol en mettant en contact des volumes connus des deux solutions organique et aqueuse. Cette dernière étant à une concentration de 3M, les résultats obtenus sont illustrés par la figure suivante :

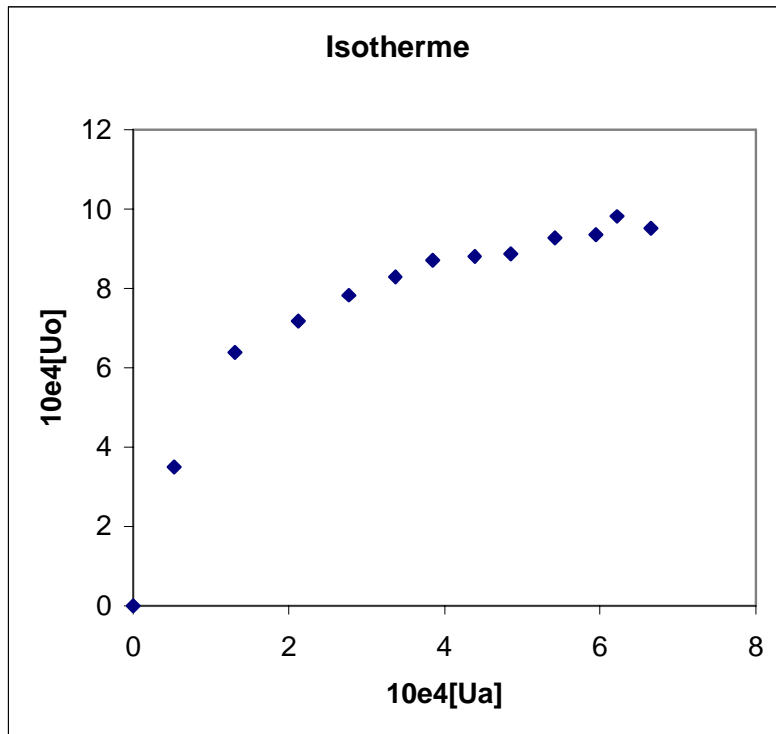


Figure 3 : Isotherme de distribution.

L'extraction liquide-liquide peut-être performante en utilisant un équipement conventionnel comme l'extraction membranaire.

CHAPITRE III

**TRANSPORT DE L'URANIUM
PAR
LES FIBRES CREUSES**

L'extraction membranaire se base sur l'utilisation des micropores de la membrane afin d'immobiliser l'interface aqueux-organique dans la structure des pores. Le soluté est transporté de la phase d'alimentation à la phase d'extraction, à travers la membrane sans dispersion de la phase.

Le procédé d'extraction membranaire a été appliqué dans un large domaine.

L'extraction des métaux [9-19]. Dans ce domaine Sirkar et al résolvent le problème des chélatants et extractants acides numériquement par des équations du flux à travers l'interface membranaire. Ils ont considéré des constantes de transfert de matière qui réunissent, le transfert de masse, les effets cinétiques en considérant la réaction chimique comme une résistance. Ce processus a été dans le cas d'extraction des métaux lourds Cu, Zn et Cr de l'eau « waste water ».

Yoshizuka et al ont utilisé un contacteur membranaire singulier (une seule fibre) pour évaluer l'effet de la réaction interfaciale sur la vitesse de l'extraction. Ils ont étudié l'extraction du cuivre dans N-8 quinolyl - p - dodecyl benzène sulfomamide et les terres rare holium et Yiterium avec le bis (ethyl hexyl) phosphoric acid (D2 EHPA) [20-21].

En rapport avec la protection de l'environnement, ce procédé est aussi utilisé pour récupérer des composés organiques dilués tel que l'acide valérique ou le phenol dans des eaux usées [22-26]

Plus récemment, la séparation et la purification de bioproducts (acides aminés, protéines enzymes...) par pertraction sont considérées comme une méthode douce et

prometteuse puisqu'elle permet de garder leurs propriétés intactes [27-30]

L'analyse du transport dans les membranes a été réalisée par plusieurs auteurs [31-34].

Le secteur du nucléaire constitue un champs d'application plein d'avenir. L'isolation de l'uranium, du plutonium, des actinides permettrait notamment de réduire l'activité et le volume des déchets nucléaires.

Rogers et collaborateurs ont combiné la théorie du film et les facteurs de facilitation pour modeler l'extraction nitrate d'uranyle de l'acide nitrique dans le TBP / di-isopropyl benzène [35].

I. EXPERIENCE DANS LE CONTACTEUR MEMBRANAIRE

Les essais sont effectués avec des membranes de pertraction Celgrad X-10 (Hoescht Celanese) dont les caractéristiques sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau 1: Caractéristiques des fibres creuses Celgard X-10

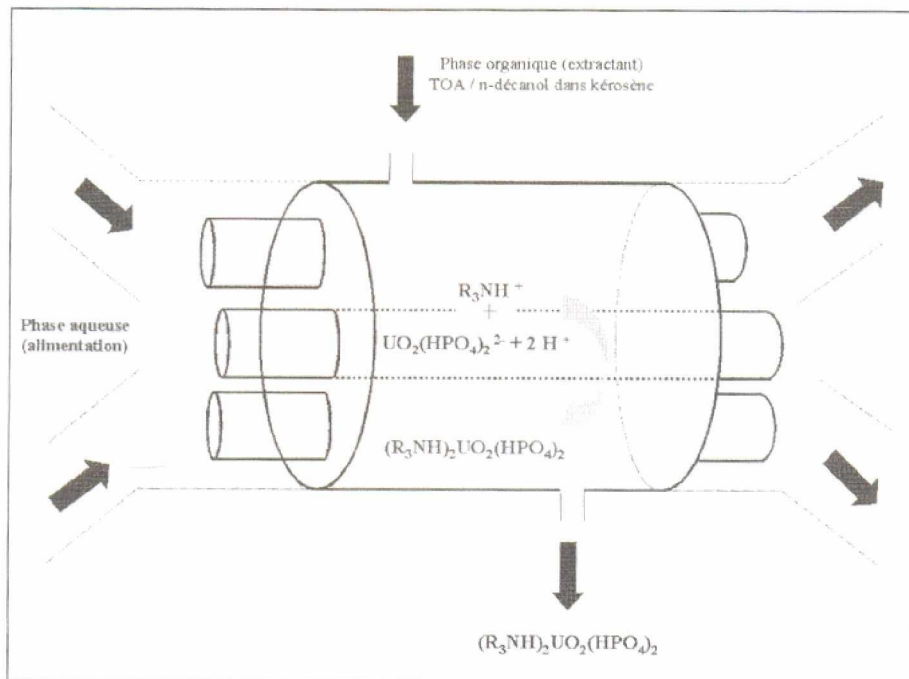
Membrane	
Diamètre interne	240µm
Diamètre externe	400µm
Epaisseur de la parois des fibres	30µm
Porosité	30%
Taille des pores	0,05µm

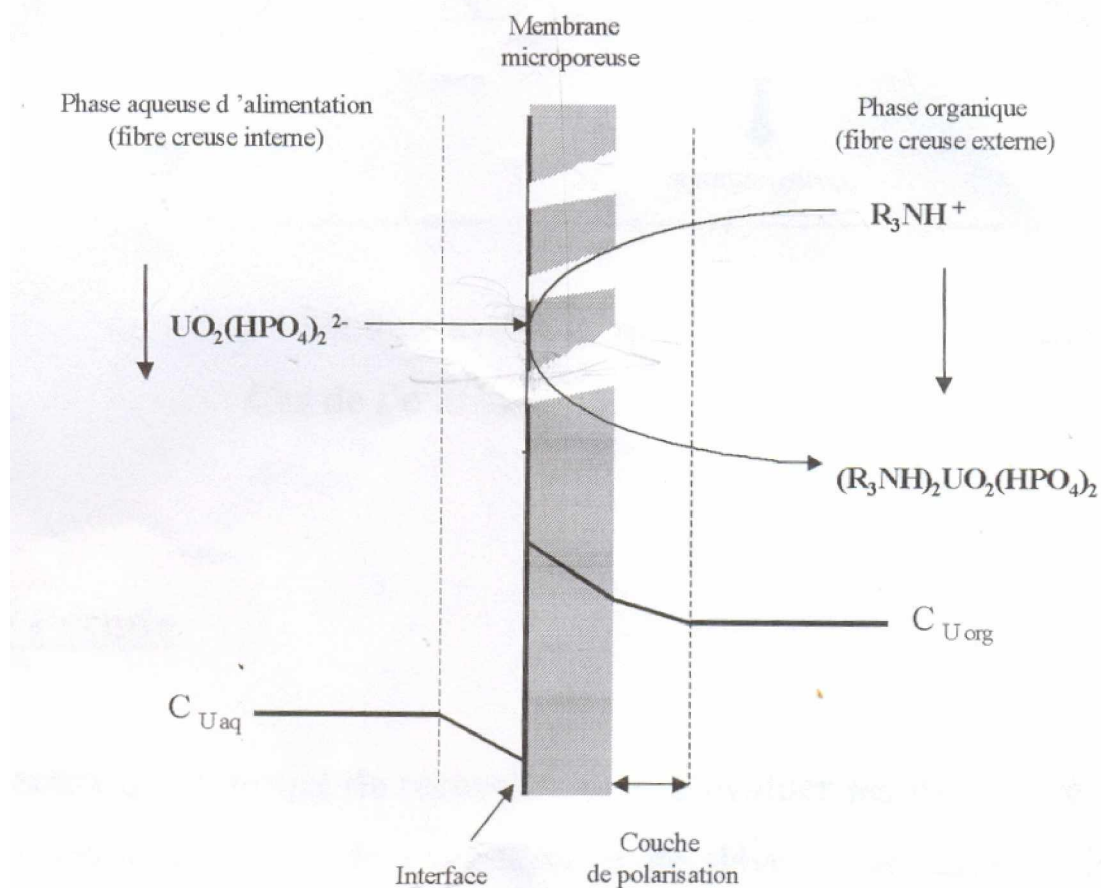
Module

Nombre de fibres	300
Longueur	34,9cm
Longueur effective des fibres	25,4cm
Surface spécifique	40cm ² /cm ³

La phase aqueuse est traînée par une pompe péristaltique à l'intérieur des fibres alors que la phase organique circule sur les parois. Vu que les fibres sont hydrophobes une pression supérieure est appliquée à la phase aqueuse afin de stabiliser l'interface dans la membrane.

Les expériences ont été menées à co-courant et à température ambiante. Le schéma du montage expérimental est illustré par la figure suivante :





Les deux sets des fibres hydrophobiques ont les mêmes propriétés physiques et le même nombre de fibres. Les micropores sont remplis de solvant organique. Les réactions d'extraction ont lieu dans l'interface aqueux-organique « dans le mur externe des fibres ».

L'uranyle diffuse du sein de la phase aqueuse à travers la double couche vers l'interface aqueux-organique. A cette interface une mole du complexe uranyle réagit avec une mole TOA pour former le complexe (UTOA) uranyle TOA.

Ce complexe UTOA diffuse de l'interface aqueux-organique à mur externe des fibres à travers les pores remplis de phase organique et ensuite vers le sein de la solution organique.

Dans le développement du model d'extraction, les hypothèses suivantes ont été faites.

1- L'état d'équilibre est atteint. La vitesse de transfert de matière à travers la couche limite aqueuse est égale à la vitesse de formation du complexe extrait $[(R_3NH)_2UO_2(H_2PO_4)_4]$ à l'interface. Cette dernière, elle aussi est égale à la vitesse de transport de l'espace extraite à travers la membrane.

2- La phase aqueuse est maintenue à une pression supérieure à celle de la phase organique pour que la réaction se fasse à l'interface.

1. Modèle de corrélation

Dans le processus d'extraction utilisant un contacteur membranaire, on peut considérer trois résistances correspondant au transfert de masse :

- 1- La résistance de la couche limite à l'intérieur du tube.
- 2- La résistance de la membrane à la diffusion du soluté à travers les pores.
- 3- La résistance de la double couche sur la paroi externe

$$R = R_t + R_m + R_s \quad (1)$$

Où R représente la résistance globale au transfert de masse. R_t est la résistance dans le tube R_m est la résistance de la membrane et R_s est la résistance de la paroi externe du tube.

Les résistances sont inversement proportionnelles aux coefficients de transfert locaux et sont fonction de la géométrie du système.

Donc pour un système de fibres creuses mouillé par la phase à l'extérieur du tube l'équilibre (1) prend la forme suivante :

$$\frac{1}{K_t A_i} = \frac{1}{k_t A_i} + \frac{1}{P k_m A_{1m}} + \frac{1}{P k_s A_o} \quad (2)$$

où K_t représente le coefficient de transfert global , k_t , k_m et k_s sont les coefficients de transfert de masse locaux dans le tube , dans la membrane et à l'extérieur du tube respectivement.

P est le coefficient de partage du soluté entre les deux phases en contact.

A_i , A_{1m} et A_o sont respectivement les surfaces interne, externe et moyenne logarithmique des fibres.

Dans le but de caractériser les coefficients de transfert de masse locaux, plusieurs corrélations étaient proposées.

Viégas et al [34] ont utilisé l'équation de Lévêque [36] plus générale pour corréler le transfert de masse dans le tube.

$$Sh_t = \alpha S_{ct}^b R_{et}^{ct} (d_i/l)^{1/3}$$

L'équation de Lévêque s'est révélée convenable pour le flux laminaire sur la paroi externe du tube.

Plusieurs auteurs ont jugé plus adéquat de prendre 1 pour exposant de (d/l) . [31,32]. Donc la corrélation type est :

$$Sh_s = \beta S_{cs}^{bs} Re_s^{cs} (d_h/l)$$

t et s repèrent l'intérieur et l'extérieur du tube respectivement.

d_i et d_h représentent respectivement le diamètre interne et le diamètre hydraulique du côté externe des fibres. α et β sont des constantes.

Tenant compte de ces hypothèses, l'équation (2) s'écrira comme suit :

$$\frac{1}{K_t} = \frac{1}{(D_{aq}/d_i) \alpha Sc_t^{b_t} Re_t^{ct} (d_i/L)^{1/3}} + \frac{1}{(d_{lm}/d_i) P(\epsilon D_{org}/\tau \delta)}$$

$$+ \frac{1}{(d_o/d_i) P(D_{org}/d_h) \beta Sc_s^{bs} Re_s^{cs} (dh/l)}$$

où D_{aq} et D_{org} sont les diffusivités respectives du soluté dans la phase aqueuse et organique.

d_{lm} est la moyenne logarithmique des diamètres des fibres. d_o est leur diamètre externe. ϵ , τ et δ sont respectivement la porosité, la tortuosité et l'épaisseur des fibres.

Afin de corrélérer le transfert de masse et fitter les données expérimentales, trois approximations sont à prendre en considération

- 1- L'exposant du nombre de Schmidt pour les fluides circulant à l'intérieur ou l'extérieur des fibres sont $b_t = b_s = 1/3$ comme accepté dans la littérature [31-32].

2- La tortuosité (τ) de la membrane peut-être donnée d'après la relation de Wakao-Smith : $\tau = 1/\epsilon$ [37].

3- Le coefficient de diffusion du soluté peut-être calculé à partir de la corrélation de Haiduk et Minhas pour la phase aqueuse .

$$D_{aq} = 1,25 \times 10^{-8} \times (V_U^{-0,19} - 0,292) \times T^{1,52} \times \mu_{aq}^{((9,58/V_U) - 1,12)}$$

L'indice A représente le soluté et B celui du solvant. V représente le volume molaire, P le perachor, T la température absolue et μ la viscosité.

L'équation suivante représente le modèle dans cette étude.

$$\frac{1}{K_t} = \frac{1}{\alpha (D_{aq}^2 \mu_{aq} / \rho_{aq} L d_i^2)^{1/3}} \times \frac{1}{R_{et}^{ct}} + \frac{d_i \delta_T}{d_{Lm} P \epsilon D_{org}}$$

$$+ \frac{1}{\beta (d_o^3 P D_{org}^2 \mu_{org} / d_i^3 \rho_{org} L^3)^{1/3}} \times \frac{1}{R_{es}^{cs}}$$

Où ρ_{aq} et ρ_{org} sont les masses volumiques des phases aqueuse et organique ainsi que μ_{aq} et μ_{org} sont leurs viscosités respectives.

Le bilan de matière dans le module d'extraction utilisé est :

$$- Q_{aq} d C_t = K_t d A_m (C_t - C_t^*)$$

Avec Q_{aq} : flux de la phase aqueuse

A_m : surface de transfert de la membrane ($2\pi d_i L n$) où n est le nombre de fibres.

C_t : concentration du soluté dans la phase à l'intérieur du tube (phase organique)

-L'intégration de l'équation (S) tout le long des fibres a pour conditions aux limites :

$$\begin{aligned} Z = 0 & \quad C_t = C_t^{\text{in}} \\ Z = 1 & \quad C_t = C_t^{\text{out}} \end{aligned}$$

Ce sont les concentrations entrante et sortante du module.

Dans le réservoir, l'évolution de concentration du soluté peut-être décrite par l'équation du bilan de matière suivante :

$$- V_{\text{aq}} \frac{d C_t^{\text{in}}}{d t} = Q_{\text{aq}} (C_t^{\text{in}} - C_t^{\text{out}})$$

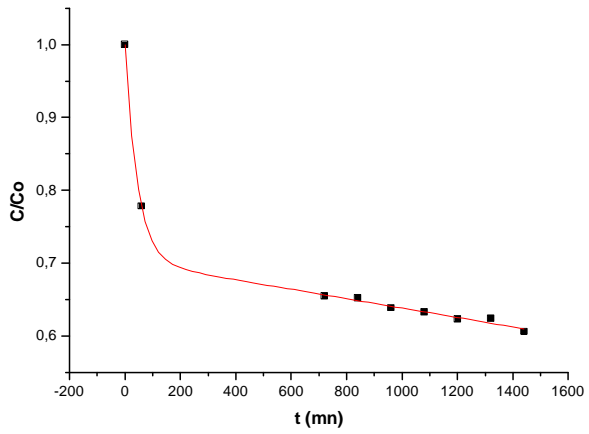
Avec V_{aq} et t représentent respectivement le volume de la phase aqueuse et le temps d'extraction.

C_t^{out} : provient du bilan de matière du module.

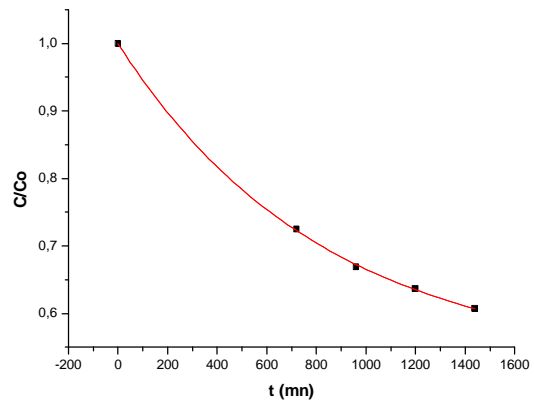
L'équation de (R) peut être intégrée à la condition initiale :

$$t = 0 \quad C_t = C_t^0$$

Les profils de concentration du soluté, selon les expériences d'extraction réalisées, sont représentés sur les figures ci-après.

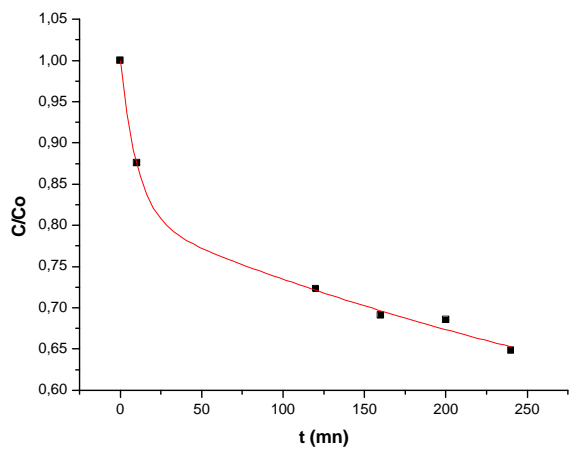


$Re=15a$



$Re=18a$

$Re=25a$



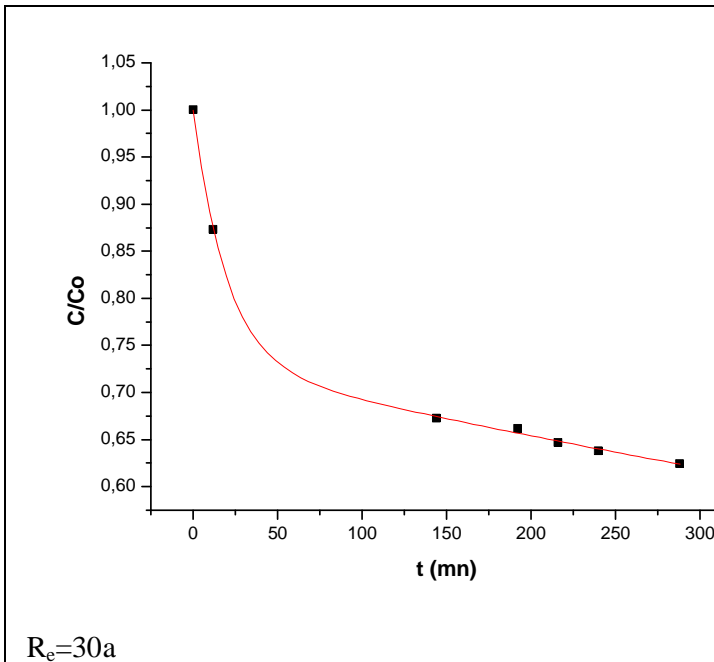


Figure 1: Concentration du soluté en fonction du temps :

$$R_e = a Q$$

Durant ces expériences, le nombre de Reynolds dans le tube est variable alors que celui de l'extérieur est maintenu constant.

Wilson-plot méthode

La méthode wilson plot [38] suppose que le coefficient de partage du soluté est le même dans toutes les expériences. Dans ce cas, l'équation du bilan de matière s'écrit comme suit :

$$C_t = \frac{V C^o_t}{1+V} + \frac{C^o_t}{1+V} e^{-At} \quad (L)$$

Avec :

$$A = \frac{Q_{aq}}{V_{aq}} \times \frac{1+V}{1+Q} [1 - e^{-(AmKt/Q_{aq}(1+Q))}]$$

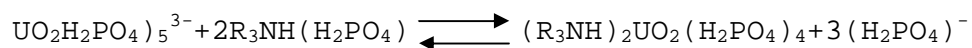
$$V = V_{aq}/V_{org} P$$

$$Q = Q_{aq}/Q_{org} P$$

Le coefficient de partage est calculé d'après la régression linéaire des données expérimentales de l'équilibre. En ajustant (fitting) les données expérimentales ($C = f(t)$) en utilisant l'équation (L), les coefficients de transfert de masse globaux sont déterminés (équation (M)). L'inverse de ces coefficients sera reporté des deux graphiques. Le premier sera en fonction de $1/R_e^{ct}$ (quand le nombre Reynolds à l'intérieur du tube est variable). L'autre sera en fonction de $1/R_e^{cs}$ quand le nombre Reynolds à l'extérieur du tube est variable).

Conclusion

Pour mener à bien l'étude de la pertraction de l'uranium à travers la membrane à fibres creuses, une étude préliminaire de l'extraction en batch a été réalisée. L'analyse des résultats expérimentaux ont confirmé le mécanisme de l'échange anionique proposé :



Ceci est mis à profit pour discuter le transfert de l'uranyle dans la membrane à fibres creuses. Cette étude a révélé la nature hydrodynamique du coefficient de transfert.

La méthode Wilson Plot peut être utilisée de façon satisfaisante pour développer une corrélation de transfert de masse quand il s'agit d'une seule variable à savoir la vitesse d'écoulement.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.P. Brun; Transport techniques Membranaires applications; Masson
- [2] J.L. Humphrey and G. Keller; "membranes" in Separation Technologies- Advances and Priorities, 133, DOE/ID/12920-1, NTIS, Springfield, VA, (1991).
- [3] Sourirajan S., Ind.Eng.Chem. (Fund), vol 2 (1), p. 51 (1963).
- [4] Documentation De Danske Sukkerfabrikker Filtration (DDS Filtration).
- [5] R. Rautenbach ; Process design. Ibidem 24.
- [6] J.Bessière, M. Bruant, E.A. Jdid et P.Blazy International Journal of Mineral Processing vol 16, p 63 (1986).
- [7] F.T. Bunus, V.C. Domocos and P. Dumitrescu; J. Inorg. Nucl. Chem ; vol. 40, p. 117 (1978)
- [8] P.Behera, R. Michra; J. Radio Analytical and Nuclear Chemistry; vol 173; p 161 (1993).
- [9] C.H. Yun, R. Prosad, A.K. Guha and K.K.Sirka., Hollow Fiber Solvent Extraction Removal of Toxic Heavy Metals from Aqueous Waste Streams., Ind.Eng.Chem.Res., vol 32, p 1186 (1993).
- [10] P.R. Alexander and R.W. Callahan., Liquid-Liquid Extraction and Stripping of Gold with Microporous Hollow Fibers., J.Memb.Sci., p35 (1987)
- [11] A.B. Hann and P.V. Graauw., J. Extraction of Metal ions from waste water. Modeling of the mass Transfer in a supported Liquid-Membrane Process., J. Membr.Sci., vol 45, p 281 (1989)
- [12] B.M. Kim., Membrane based solvent Extraction for selective Removal and Recovery of Metals., J.Membr.Sci., vol 21, p 5 (1984).

- [13] Z. yang, A.K. Guha and K.K. Sirkar; Novel Membrane-Based Synergistic Metal Extraction and recovery Process Ind.Eng.Chem.Res. vol 35, p. 1383 (1996).
- [14] Z. yang, A.K. Guha and K.K. Sirkar; Simultaneous and Synergistic Extraction of Cationic and Anionic Heavy Metallic Species by a Mixed Solvent Extraction System and a Novel Contained Liq. Membrane. Device. Ind.Eng.Chem.Res. vol 35, p. 4214(1996).
- [15] C.Yang, E.L. Cussler; Reaction dependent Extraction of Copper and Nickel; Hollow-Fiber J.Membr. Sci. vol 166, p. 229(2000).
- [16] Y.J Wang, Y. Wang, F. Chen, G.S. Luo and Y.Y.Dai; Mass Transfer Characteristics of Cd(II) Extraction in Hollow Fiber Modules Chem.Eng. Sci. vol 58, p 3223 (2003).
- [17] J. Marthèse and M. Campderros; Mass Transfer of Cadmium Ions in a Hollow Fiber Module by Pertraction; Desalination vol 164, p 141 (2004).
- [18] A. Alonso, A. Urtiga, A. Irabien and M. Ortiz, extraction of Cr(VI) with Aliquat 336 in hollow fiber contractors: mass transfer analysis and modeling. Chemical Engineering Science, vol 49, p 901 (1994).
- [19] A. Alonso and C. Pantelides, Modelling and simulation of integrated membrane process for recovery of Cr(VI) with Aliquat 336. Journal of Membrane Science, vol 110, p 151 (1996).
- [20] K. YOSHIZUKA, K. KONDO, F. NAKASHIO; Journal of chemical engineering of Japan; vol 19, p.312 (1986)
- [21] MATSUMOTO M. ⁽¹⁾ ; KONDO K. ; NAKASHIO F. ; YOSHIZUKA K. ; INOUE K. ; Journal of chemical engineering of Japan; vol. 23, p. 35 (1990)
- [22] R. Basu, R. Prasad, K. Sirkar, Non dispersive membrane solvent back extraction of phenol, AIChE J vol 36, p450 (1990)

- [23] Y. Wang, G.S. Luo, W. Gai and Y.Y. Dai; Membrane Extraction for Sulfanilic Acid Removal from Waste Water Sep. Sci. and Tech vol 37 p 1163 (2002).
- [24] R.S. Juang and H.L. Chang., Distribution equilibrium of citric acid between aqueous solutions and tri-n-octylamine impregnated macroporous resins. Ind.Eng.Chem.Res., vol 34, p 1994 (1995).
- [25] C.H. Yun, R. Prasad and K.K. Sirkar., Membrane Solvent
- [27] R. Prasad and K.K. Sirkar; Hollow-Fiber Solvent Extraction of Pharmaceutical Products: A case Study. J. Membr. Sci. vol 47, p. 235(1989).
- [26] M. Cardoso, R. Viegas and J. Crespo, Extraction and re-extraction of phenylalanine by cationic reversed micelles in hollow fibre contactors. Journal of Membrane Science vol 156, p 156 (1999).
- [27] R. Prasad and K.K. Sirkar; Hollow-Fiber Solvent Extraction of Pharmaceutical Products: A case Study. J. Membr. Sci. vol 47, p. 235(1989).
- [28] L. Dahuron, E.L. Cussler, Protein Extraction with Hollow Fibers, AIChE J. vol 34, p 130 (1988).
- [29] R. Prasad and K.K. Sirkar; Hollow-Fiber Solvent Extraction of Pharmaceutical Products: A case Study. J. Membr. Sci. vol 34, p. 177(1989).
- [30] Z.F. Yang, S.Q. Yu and J.Y. Chen., Extraction of Penicillium G with Aliphatic Amines in Organic Solvents of different polarities., J. Chem. Technol. Biotechnol., vol 53, p 97 (1992).
- [31] M.C. Yang and E.L. Cussler, Designing Hollow Fibers Contractors, AIChE J. vol 32, p 1910 (1986).
- [32] K.K. Sirkar and D.R. Lloyd, eds., New Membrane Materials and Process for Separation, AIChE Symposium Series 261, vol 84, New York (1988).

- [33] R.D. Noble and S.A. Stern, eds., Membrane Separation Technology: Principles and Applications, Elsevier, New York (1995).
- [34] R. Viegas, M. Rodriguez, S. Luque, J. Alvarez, I. Coelho and J. Grespo; Mass Transfer Correlations in Membrane Extraction; Analysis of Wilson-Plot Methodologies; J. Memb. Sc. vol 145 p 129 (1998).
- [35] J.D. Rogers, R. L. Long Jr., Journal of Membrane Science, vol. 134, p.1 (1997).
- [36] M.A. Lévêque, les lois de transmission de chaleur par convection ; Anal. Mines ; vol 13, p 201 (1928).
- [37] S.B. Iversen, V.K. Bhaka, K. D. Johansen and G. Jonsson; Characterisation of microporous membranes for use in membrane contractors. Proceeding of the Seventh International Symposium of Synthetic Membranes in Science and Industry, Dechema, Frankfurt am Main, Germany, p.22 (1994)
- [38] E.E Wilson, A basis for rational design of heat transfer apparatus, trans. ASME vol 37, p 47 (1915).

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, nous avons mis en oeuvre deux procédés originaux pour l'élimination du cadmium de l'acide phosphorique et nous avons utilisé la nouvelle technologie des membranes à fibres creuses pour la récupération de l'uranium.

Ainsi, pour les deux procédés d'élimination du cadmium de l'acide phosphorique proposés notre choix a été porté successivement par l'amine quaternaire TBAI et le Cyanex 302. Avec ces deux méthodes, on a réussi à pallier les inconvénients associés à l'art antérieur en ayant recours à deux procédés simples et unitaires et qui utilisent relativement de très faibles quantités de réactifs. La cinétique des deux réactions est rapide et notamment pour le deuxième réactif.

D'autant plus, ces deux extractants ont été testés dans les milieux phosphoriques industriels 30% et 54% et sont restés performants et ceci dans un large domaine de température [20-80].

Les deux composés cadmium-réactif peuvent être filtrés efficacement.

Les deux composés éliminés semblent être $CdI^{3-}TBA$ pour le premier procédé et CdR_2HR pour le second.

D'autre part pour l'extraction de l'uranium on a opté pour la nouvelle technologie des membranes à fibres creuses.

Une étude préliminaire de l'extraction en batch de l'uranium de l'acide phosphorique par la trioctylamine a été

réalisée. Les résultats expérimentaux nous ont permis de proposer le mécanisme de l'échange anionique suivant :



Dans un deuxième lieu on a étudié le processus de transfert par pertraction en utilisant une membrane hydrophobe en polypropylène.

Nous avons montré, pratiquement, que cette technique assure une sélectivité du transport et que le coefficient de transfert est de nature hydrodynamique. Une approche quantitative nous a permis de déterminer le coefficient de transfert.

De notre point de vue, ce système constitue une étape sur le chemin de l'utilisation à l'échelle industrielle.

L'optimisation du procédé reste un programme pour un futur développement.

ANNEXE I

Azote Total

Méthode Kjeldahl

I. Principe :

La détermination de l'azote total renseigne sur la qualité de réserves azotées dans le sol, mais dont la plus grande partie n'est pas disponible immédiatement pour les plantes. On effectue la minéralisation de l'azote organique du sol sous forme de sulfate d'ammonium en présence d'acide sulfurique concentré.

Par entraînement à la vapeur d'eau, il y a libération de l'ammoniaque en milieu alcalin et le dosage s'effectue par acidimétrie.

II. Réactifs

1. Acide sulfurique H_2SO_4 p.a.concentré, $d = 1,84$.
2. Catalyseur de minéralisation :
 - Sulfate de potassium p.a. K_2SO_4 : 250g : 5g
 - Réduire les trois composés en poudre très fine et bien homogénéiser.
3. Solution de soude NaOH à * Sulfate de cuivre p.a. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$: 50g
 - Sélénium en poudre p.a. Se 40% :
 - Peser 2000g de NaOH p.a. ; dissoudre dans de l'eau distillée et jauger à 5 litres.
4. Solution d'acide chlorhydrique HCl N/70 :
 - Prendre 50ml de titrisol HCl 1N et diluer à 3,5 litres avec de l'eau distillée.

5. Indicateur de Tashiro :

- peser 0,2g de rouge de méthyle et diluer à 100ml avec de l'éthanol.
- peser 0,1g de bleu de méthylène et diluer à 100ml avec de l'éthanol.
- faire un mélange des deux constituants à volume égal. Garder à l'abri de la lumière.

III. Matériels :

- Fioles de Kjeldahl (matras) de 100ml.
- Rampe de chauffage à gaz (ou électrique).
- Burette de 25ml au 1/20.
- Burette de 50ml au 1/10.
- Appareil de distillation (type Parras, ou similaire).
- Agitateur magnétique et barreau aimanté.
- Eprouvette de 50ml.
- Bêchers de 250ml.

IV. Mode opératoire

1- Minéralisation

- Peser 2g de sol tamisé à 0,2mm ; transvaser dans un matras de 100ml.
- Ajouter environ 1g de catalyseur de minéralisation ; bien homogénéiser.
- Ajouter 10ml de H₂SO₄ concentré ; bien homogénéiser.
- Porter le matras sur la rampe et chauffer jusqu'à destruction de la matière organique.

La chauffe peut durer 2 heures jusqu'à coloration vert pâle.

- Refroidir
- Ajouter 25ml d'eau distillée et laisser refroidir à nouveau.

1-Distillation :

- Ajouter 50ml de solution de NaOH à 40% et adapter le matras à l'appareil de distillation.
- Doser l'ammoniac dégagé dans un bécher de 250ml contenant environ 50ml d'eau distillée, avec la solution de HCl N/70, en présence de 2 à 3 gouttes d'indicateur de Tashiro.

L'indicateur va passer de la couleur verte à une coloration violette (fin de titrage).

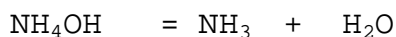
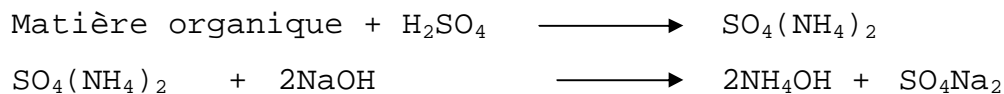
Soit n le volume HCl N/70 utilisé.

- On effectue un témoin avec le catalyseur et H₂SO₄ concentré.

L'attaque, la distillation et le dosage se font dans les mêmes conditions que pour le sol.

Soit T le volume de HCl N/70 utilisé.

V. Calculs et réactions :



1 ml de HCl 1N correspond à 14 mg d'azote = 0,014g d'azote.

En fonction de la prise d'essai de sol, le taux d'azote est exprimé en N% de la façon suivante :

$$N\% = (n - T) \cdot 0,014/70 \cdot 100/p$$

Avec : n = volume de HCl N/70 utilisé pour doser l'échantillon

T = volume de HCl N/70 utilisé pour le témoin

0,014 = quantité de N (en g) correspondant à 1 ml de HCl 1N

1/70 = normalité de HCl utilisé pour le dosage

100 = coefficient pour ramener le résultat à 100g de sol

p = prise d'essai de sol (en g).

Pour 1g de sol, on a : $N\% = (n - T) \cdot 0,02$

Pour 2g de sol, on a : $N\% = (n - T) \cdot 0,01$

Pour 4g de sol, on a : $N\% = (n - T) \cdot 0,005$

Pour 0,5g de sol, on a : $N\% = (n - T) \cdot 0,04$

ANNEXE II

EMISSION ATOMIQUE

I-GENERALITE

L'analyse élémentaire à partir des spectres d'émission atomique constitue une méthode polyvalente et sensible, à condition de disposer des hautes températures produites par les étincelles, arcs électriques ou plasmas de gaz inertes. Elle a donné lieu à la réalisation de nombreux instruments. Tout élément devenant émissif lorsqu'il est porté à une température élevée, l'étude des échantillons devient vite complexe en cas de mélanges. Encore récemment, cette technique se plaçait, par son prix, au rang des gros instruments des laboratoires d'analyses, tout à l'opposé des photomètres de flamme, aux performances évidemment beaucoup plus limitées.

Les spectromètres d'émissions atomique actuels s'articulent autour de trois sections principales : le dispositif chargé de porter l'échantillon à une température suffisante, l'optique, comportant un mono- ou polychromateur, qui constitue le cœur de ces appareils et l'informatique nécessaire au pilotage de l'ensemble. L'aspect le plus marquant, qui différencie au premier abord ces instruments des appareils à émission de flamme, est l'imposante partie optique.

II- EXCITATION PAR TORCHE A PLASMA INDUCTIF

La torche à plasma est un dispositif simple et maintenant très utilisé, qui permet d'atteindre des températures voisines de 9000 K. A ces températures, tous les éléments deviennent émissifs, même s'ils sont présents dans l'échantillon de départ sous forme de combinaisons réfractaires. Comparativement, les flammes utilisées en photométrie de flamme font figure de sources relativement froides.

Un plasma est un milieu globalement neutre, décrit comme étant le quatrième état de la matière, constitué par des atomes à l'état neutre. En analyse on utilise essentiellement des plasmas à couplage inductifs. Un courant d'argon, ayant subi un début d'ionisation à froid par décharge Tesla, débouche à l'extrémité d'un tube de quartz ouvert, centriquement à deux ou trois spires d'un tuyau de cuivre refroidi par une circulation d'eau.

Ces spires sont parcourues par une radiofréquence produite par un générateur d'une puissance comprise entre 1 et 3 kilowatts. Le champ magnétique variable confine les ions et les électrons sur un parcours annulaire (apparition d'un courant d'Eddy). Le milieu, qui devient de plus en plus conducteur par effet Joule, se comporte comme le bobinage secondaire d'un transformateur qui serait court-circuité. Le plasma, de plus en plus chaud est maintenu isolé des parois par un second flux d'argon non ionisé arrivant par un tube extérieur, concentrique au précédent. Les torches à plasma consomment environ 10 l / min. d'argon.

Si l'échantillon est en solution, on l'amène au centre de la torche par un troisième tube de 1 à 2 mm de diamètre, sous forme d'un aérosol. Si l'échantillon est un solide, on en place quelques mg à l'extrémité d'un support, monté dans la torche, par l'intérieur du tube. La « prise de lumière » dans le plasma est choisie en fonction de l'élément, suivant que le dosage est basé sur l'étude d'une raie ionique ou

atomique.

La température de la torche varie en effet de 9 000 à 2 000 K lorsqu'on va du bas vers le haut de la flamme. Elle est moins chaude dans l'axe (effet de peau). La linéarité des mesures s'étend sur une gamme plus grande qu'en absorption atomique.

III-PERFORMANCES

III-1) Sensibilité et limites de détection

Les performances sont définies par le seuil de sensibilité, ou concentration minimum de l'élément en solution qui donne un signal dont l'amplitude est égale à deux fois celle de la moyenne du bruit de fond. Cette limite est plus optimiste que la limite de détection qui représente la concentration d'un élément pouvant être décelé avec 95% de certitude. En général on se place dans un domaine de concentrations qui correspond à 50 fois la limite de détection.

III-2) Résolution et pouvoir de résolution

La résolution est accessible par une mesure expérimentale directe sur un spectre enregistré. Elle correspond à la largeur $\Delta \lambda$ d'un pic d'émission mesurée à mi-hauteur en prenant les unités du spectre. La résolution dépend du monochromateur. Le pouvoir de résolution d'un spectromètre, c'est - à - dire sa faculté de séparer des raies spectrales de longueurs d'onde très voisines, est égal à :

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$$

Les appareils d'émission atomique ont des pouvoirs de résolution de l'ordre de 30 000. L'utilisation d'une fenêtre trop large entraîne la dégradation du pouvoir de résolution du spectromètre.

Cet ouvrage situe dans une première partie l'état des lieux de la purification de l'acide phosphorique en vue d'une application de séparation du cadmium et d'uranium par transfert de phase.

Dans la deuxième partie, nous présenterons deux méthodes originales de précipitation du cadmium dans l'acide phosphorique par des extractants de type :

- a) Amine
- b) Thiophosphinique

Des rendements respectifs de 99 et 80% sont atteints par application du processus dans le milieu phosphorique industriel.

La troisième partie est consacrée à la pertraction d'uranium moyennant des fibres creuses. Un modèle Wilson Plot est adoptée afin d'expliquer le transfert de masse à travers cette membrane microporeuse.

Mots clés : Acide phosphorique - Cadmium - précipitation - Uranium - pertraction - fibres creuses.